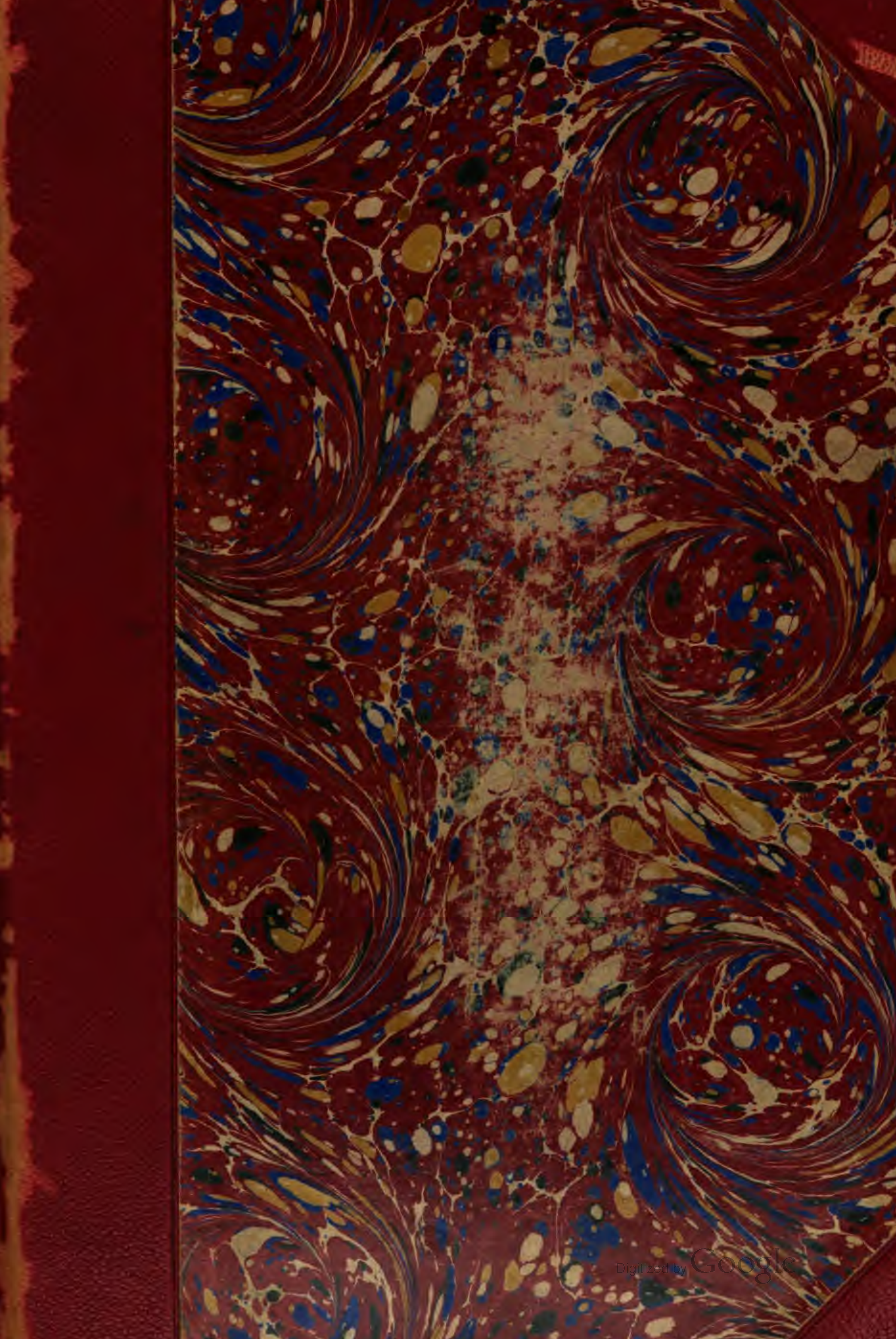



HARVARDIANAE
ACADEMIAE
SIGILLUM
IN NOV ANG
CHRISTO
ET
ECCLESIAE
VE
RI
TAS

⊙

HANDBUCH DER PHYSIK

ZWEITE AUFLAGE

UNTER MITWIRKUNG VON

Prof. Dr. R. ABEGG-Breslau, Prof. Dr. F. AUERBACH-Jena, Dr. A. BEMPORAD-Catania, Prof. Dr. F. BRAUN-Strassburg, Prof. Dr. E. BRODHUN-Charlottenburg, Prof. Dr. M. CANTOR-Würzburg, Dr. S. CZAPSKI-Jena, Prof. Dr. TH. DES COUDRES-Leipzig, Prof. Dr. P. DRUDE-Berlin, Prof. Dr. P. DUDEN-Höchst a. Main, Dr. O. EPPENSTEIN-Jena, Prof. Dr. K. EXNER-Innsbruck, Prof. Dr. W. FEUSSNER-Marburg, Dr. H. GERDIEN-Göttingen, Prof. Dr. L. GRAETZ-München, Prof. Dr. G. JÄGER-Wien, Prof. Dr. H. KAYSER-Bonn, Prof. Dr. R. LUTHER-Leipzig, Dr. F. F. MARTENS-Berlin, Prof. Dr. F. POCKELS-Heidelberg, Dr. K. PULFRICH-Jena, Dr. M. v. ROHR-Jena, R. SCHÜTTAUF-Jena, Dr. J. STARK-Göttingen, Prof. Dr. R. STRAUBEL-Jena, Prof. Dr. K. WAITZ-Tübingen

HERAUSGEGEBEN

VON

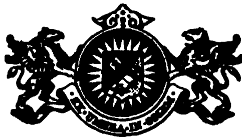
Dr. A. WINKELMANN,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT JENA.

VIERTER BAND.

ELEKTRIZITÄT UND MAGNETISMUS. I.

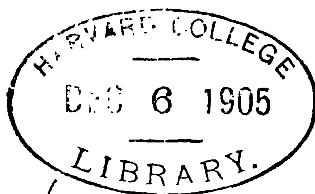
MIT 282 ABBILDUNGEN.



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

1905



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Artikelverzeichnis nebst Inhaltsangabe zu Band IV.

Druckfehlerverzeichnis zu Band IV.

Seite 70, Zeile 21 von oben: Die Formel soll heißen:

$$G = \frac{V^2}{4\,g \log \mathrm{nat} \frac{R}{r}} \quad \text{statt:} \quad G = \frac{V^2}{4\,L \frac{R}{r}\,G} \,.$$

Seite 70, Zeile 22 von oben: Die Worte „L Länge des Zylinders“ sollen fortfallen.

Elektrostatik.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Juni 1902 berücksichtigt.)

I. Grunderfahrungstatsachen.

Manche Körper kommen, wenn sie gerieben werden, in einen eigentümlichen Zustand, in welchem sie gewisse Kräfte auszuüben imstande sind, die sie sonst nicht zeigen. Eine mit Tuch oder Leder geriebene Glasstange, oder eine Stange aus Siegellack, Ebonit u. a. erlangen, wenn sie gerieben sind, die Eigenschaft, leichte Körperchen, wie Papierschnitzel, Markkugeln oder dergl. anzuziehen. Diesen durch Reibung erzeugten Zustand, den man durch die erwähnte Kraftäußerung erkennt, nennt man den elektrischen und sagt, es sei durch das Reiben auf dem Stab Elektrizität entwickelt, ohne jedoch mit diesem Worte etwa andeuten zu wollen, daß ein gewisser Stoff in dem Stabe entwickelt sei.[1] Durch Berührung mit einem bereits elektrisierten Körper kann man andere Körper an den Stellen, an denen sie berührt werden, elektrisch machen.[2] Berührt man also mit einem und demselben elektrisierten Stab, z. B. einem Glasstab, zwei an Fäden nebeneinander aufgehängte Markkügelchen, so werden beide in gleicher Weise elektrisiert und es zeigt sich, daß diese beiden gleich elektrisierten Körper sich dauernd abstoßen. Ebenso werden sie beide von dem Glasstab abgestoßen. Dagegen werden sie von einer elektrisierten Siegellackstange angezogen. Sind sie umgekehrt durch Berührung mit der Siegellackstange elektrisiert worden, so stoßen sie sich auch gegenseitig ab, werden auch von der Siegellackstange abgestoßen, dagegen von der Glasstange angezogen. Der elektrische Zustand einer Glasstange und einer Siegellackstange ist also verschieden, was die eine anzieht, stößt die andere ab. Man unterscheidet diese beiden Zustände als positiv und negativ elektrischen Zustand, und entsprechend die entwickelten Elektrizitäten als positive und negative.[3] Man definiert als positive Elektrizität diejenige, welche auf einem Glasstab entwickelt wird, wenn er mit Leder gerieben wird, das mit Zinnamalgam bestrichen ist. Die erste Erfahrungstatsache läßt sich daher kurz ausdrücken:

Gleichnamig elektrisierte Körper stoßen einander ab, ungleichnamig elektrisierte Körper ziehen einander an.

Ein elektrisiertes Hollundermarkkügelchen, an einem Faden aufgehängt, gibt daher ein einfaches Mittel, um die Art der Elektrizität auf einen elektrisierten Körper zu erkennen. Durch gleichnamige wird es abgestoßen, durch ungleich-

[1] Die Bezeichnung rührt von W. GILBERT her (1600), der die elektrische Wirkung zuerst von der magnetischen unterschied. — [2] Dies wurde zuerst von O. v. GUERICKE 1671 gefunden, von CH. DUFAY 1733 wieder konstatiert. — [3] Diese Erkenntnis rührt von CH. DUFAY her (1734).

namige angezogen. Es ist das einfachste Elektroskop (s. Elektroskope und Elektrometer).

So zeigt sich, daß, wenn man zwei Körper aneinander reibt, beide elektrisch werden, und zwar der eine immer entgegengesetzt wie der andere.

Trockenes Holz, Harze, Schwefel, Hartgummi, Siegellack werden durch Reiben mit Pelzwerk negativ, letzteres positiv. Pulver, welche durch Siebe hindurchgetrieben werden, elektrisieren sich dabei und es zeigt sich, daß Schwefelpulver, wenn es durch Gaze geschüttet wird, negativ, Mennigepulver ebenso positiv elektrisch wird. Ein Gemisch beider Pulver, Schwefel-Mennigepulver, kann daher dazu dienen, durch Bestäubung eines elektrisierten Körpers die Art seiner Elektrisierung an den einzelnen Stellen zu erkennen. An den positiven Stellen haftet der gelbe Schwefel, an den negativen die rote Mennige.

Versucht man auf dieselbe Weise wie Glas oder Siegellack Metalle durch Reiben elektrisch zu machen, indem man sie in der Hand hält, so gelingt das nicht. Das beruht aber nicht darauf, daß die Metalle etwa unfähig wären, so elektrisiert zu werden, vielmehr beruht es nur darauf, daß die entwickelte Elektrizität bei ihnen nicht an den Stellen bleibt, an denen die Reibung stattfand. Befestigt man nämlich ein Metall an einem Glasgriff, so wird es durch Reiben ebenfalls elektrisch. Man hat also zweierlei Arten von Körpern in Bezug auf ihr elektrisches Verhalten zu unterscheiden: 1. Isolatoren, welche durch Reibung ohne weiteres elektrisch werden. Sie werden und bleiben nur an denjenigen Stellen elektrisch, an denen sie gerieben werden, sie leiten die Elektrizität nicht fort; man nennt sie daher auch Nichtleiter oder aus weiter unten ersichtlichem Grunde auch Dielektrika. Zu ihnen gehören Glas, Siegellack, trockenes Holz u. s. w., kurz die oben angeführten Substanzen.

2. Die Metalle und andere Körper, wie die meisten Flüssigkeiten, der menschliche Körper, die Erde sind Leiter der Elektrizität.[1] Wenn auf ihnen an irgend einer Stelle der elektrische Zustand erregt wird, so verbreitet er sich sofort über den ganzen Leiter. Wird also ein Leiter in der Hand gehalten, und wird er gerieben, so verbreitet sich die entwickelte Elektrizität über den Leiter selbst, über den Körper des Experimentierenden und über die ganze Erde. Ihre Wirkung wird daher unmerklich. Will man daher auf einem Leiter Elektrizität behalten, so muß man ihn isolieren, d. h. ganz mit Isolatoren umgeben. Man versieht daher Leiter, um sie zu isolieren, mit Griffen oder Füßen von Glas, Holz, Siegellack, man umspinnt Drähte mit Seide, umhüllt sie mit Kautschuk u. s. w.[2] Ein isolierter Leiter hat in elektrischer Beziehung den Vorzug vor einem Isolator, daß er, wenn er an einer Stelle Elektrizität zugeführt bekommt, sofort in seiner ganzen Ausdehnung elektrisch wird, während ein Isolator nur an dieser Stelle elektrisch bleibt. Wird ein elektrisierter Leiter durch einen andern Leiter, als welcher auch der menschliche Körper dienen kann, mit der Erde verbunden, so wird seine Elektrizität auf die ganze Erde verbreitet, der Leiter erscheint in seiner ganzen Ausdehnung unelektrisch. Man sagt dann, seine Elektrizität sei zur Erde abgeleitet. Wird ein elektrisierter Isolator an einer Stelle berührt, also mit der Erde verbunden, so wird er bloß an dieser Stelle unelektrisch.

Die Anwendung von isolierten Leitern führt zur Konstruktion empfindlicherer Elektroskope. Das Goldblatt-Elektroskop (s. Elektroskope und Elektrometer) besteht aus zwei Streifchen Blattgold, die nebeneinander an einem metallenen Stiel mit Knopf befestigt hängen und in ein Glasgefäß gesteckt sind.[3] Bei Berührung

[1] Die Bezeichnung wurde von J. TH. DESAGULIERS 1739 eingeführt. Die Unterschiede der Leiter und Isolatoren wurden von STEPHEN GRAY 1731—1736 entdeckt. — [2] Spezielle Anordnungen dafür s. L. PALMIERI, Lum. él. **27.** 596. 1888. E. MASCART, Nature **18.** 44. 1878. SILVANUS THOMPSON, Phil. Mag. (5) **17.** 104. 1884. — [3] In einfacherer Form, als Strohhalmelektroskop, wurde dieses Instrument zuerst von F. HAWKSBEE (1605) und CH. DUFAY (1733) angewendet.

des Knopfes mit einem elektrisierten Körper werden beide Streifchen gleichnamig elektrisiert und divergieren daher. So lange das Elektroskop isoliert bleibt, bleibt auch die Divergenz der Goldblättchen bestehen. Wird dagegen der Knopf durch ein Metall oder den menschlichen Körper mit der Erde verbunden, so fallen die Goldblättchen zusammen. Auf diese Weise kann man untersuchen, welche Körper Leiter, welche Nichtleiter sind. Es zeigt sich, daß dieser Unterschied kein scharfer, sondern nur ein gradueller ist, daß alle Übergänge von ausgezeichneten Leitern zu fast vollkommenen Nichtleitern vorkommen. Man kann diese Tatsache auch so ausdrücken, daß dem Durchgang der Elektrizität durch Körper ein Widerstand entgegengesetzt wird, daß aber dieser Widerstand bei den einzelnen Substanzen sehr verschieden ist. Die Leiter bieten ihm einen sehr geringen, die Isolatoren einen sehr großen Widerstand.[1]

Gute Leiter sind: Alle Metalle, viele Schwefelmetalle wie Bleiglanz, Schwefelkies, ferner alle Lösungen von Säuren und Salzen, Wasser, wenn es nicht vollkommen rein ist.

Schlechte Leiter oder Isolatoren sind: trockene Salze, Metalloxyde, trockene Gase, die meisten organischen Verbindungen, welche nicht Salze sind, ganz reines Wasser, ferner Harze, Seidenfäden, Kautschuk, Ebonit, Glimmer, Glas. Ist auf der Oberfläche dieser Körper Wasser hygroskopisch kondensiert, so leiten sie, d. h. die kondensierte Wasserschicht, die immer Spuren von Salzen enthält, leitet. Ladet man zwei gleiche Elektroskope, bis in beiden die Goldblättchen gleiche Divergenz zeigen, so sagt man, sie enthalten beide gleiche Elektrizitätsmengen. Hat man das eine mit positiver, das andere mit negativer Elektrizität geladen, bis die Divergenz gleich ist, und verbindet man nun die Knöpfe beider Elektroskope, so fallen die Goldblättchen in beiden vollständig zusammen, wodurch bewiesen ist, daß gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität sich gegenseitig neutralisieren.

Eine weitere Eigenschaft der Elektrizität erkennt man, wenn man einen elektrisierten Körper in die Nähe des Knopfes eines Elektroskops bringt, ohne diesen zu berühren. Dann divergieren nämlich die Goldblättchen, also auch ohne daß ihnen durch Berührung Elektrizität mitgeteilt ist. Sie sind also elektrisch geworden durch die bloße Fernwirkung des geladenen Körpers. Man nennt diese Wirkung der Elektrizität Influenz.[2] Ein jeder elektrisierte (geladene) Körper influenziert in einem Leiter Elektrizität. Die so erzeugte Elektrizität nennt man Influenzelektrizität. Sobald der influenzierende Körper entfernt ist, verschwindet die Influenzelektrizität von einem isolierten Leiter wieder. Prüft man die erzeugte Influenzelektrizität darauf hin, von welcher Art sie ist (etwa durch das Schwefel-Mennigepulver), so findet man, daß auf jedem der Influenz unterworfenen isolierten Leiter, beide Arten von Elektrizität enthalten sind, und zwar enthalten diejenigen Stellen, welche dem influenzierenden Körper am nächsten sind, die entgegengesetzte Elektrizität wie dieser, die entferntesten die gleichnamige Elektrizität. Zwischen ihnen ist stets ein Gebiet, in welchem gar keine Elektrizität zu finden ist; dieses nennt man das neutrale Gebiet. Theoretisch ist dies eine Linie auf dem Leiter, die man deshalb die neutrale Linie nennt.

Die Influenzelektrizität an den dem influenzierenden Körper benachbarten Stellen nennt man Influenzelektrizität erster Art. Sie hat also das entgegengesetzte Zeichen wie die influenzierende Elektrizität. Die andere, mit gleichen Vorzeichen versehene, nennt man Influenzelektrizität zweiter Art.

Verbindet man einen influenzierten Leiter mit der Erde, so wird die Influenzelektrizität zweiter Art möglichst weit von dem influenzierenden Körper entfernt,

[1] Dies wurde zuerst von WILKE 1757 ausgesprochen. — [2] Zuerst von F. HAWKSBEE (1705—1709) erkannt und bezeichnet.

d. h. sie wird zur Erde abgeleitet, dagegen bleibt die Elektrizität erster Art, die ungleichnamige, auf dem Körper. Man kann also nur die Influenzelektrizität zweiter Art zur Erde ableiten. Isoliert man den influenzierten Leiter wieder, nachdem man ihn zur Erde abgeleitet hatte, so bleibt er also mit ungleichnamiger Elektrizität geladen und, wenn man nun den influenzierenden Körper entfernt, so bleibt diese Ladung auf dem influenzierten Körper erhalten, da die zur Neutralisation notwendige Elektrizität zweiter Art eben zur Erde abgeleitet ist. Man erklärte sich früher diese Erscheinungen so, daß jeder unelektrische Körper große, aber gleich große Mengen von positiver und negativer Elektrizität enthalte und daß durch die Anziehung des influenzierenden Körpers die ungleichnamige in seine Nähe gebracht, durch die Abstoßung die gleichnamige entfernt würde. Die Influenzelektrizität erster Art, die sich nicht zur Erde ableiten läßt, nannte man deswegen auch gebundene Elektrizität.

Wird in die Nähe eines Leiters, der elektrisiert werden soll, ein anderer zur Erde abgeleiteter Leiter angebracht, so kann der erstere Leiter viel stärker geladen werden, als wenn dieser zweite Leiter nicht vorhanden ist. Diese Erscheinung erklärt sich durch die Influenzwirkung und sie ist die Grundlage für die Konstruktion von Kondensatoren, Leydener Flaschen u. s. w.[1] Näheres hierüber unter VI. und VII. Elektrische Ansammlungsapparate.

Die Kraft, welche zwei elektrisierte kleine Körper aufeinander ausüben, wurde von COULOMB[2], später von RIESS[3] in ihrer Abhängigkeit von der Entfernung bestimmt. In eine Drehwage (s. Elektroskope und Elektrometer), brachte COULOMB eine kupferne Standkugel, während eine bewegliche Kugel an einem horizontal aufgehängten Arm befestigt war. Wurden beide Kugeln zusammen, also gleichnamig elektrisiert, so stießen sie sich ab und man mußte den Aufhängefaden um einen bestimmten Winkel α drehen, damit der horizontale Arm in einem Winkel β von der Ruhelage aus blieb. So fanden COULOMB und nach ihm RIESS folgende zusammengehörige Werte von α und β, denen die aus der Annahme berechneten β beigeschrieben sind, daß die Kraft umgekehrt proportional ist dem Quadrat der Entfernung.

COULOMB			RIESS		
α	β	β berechn.	α	β	β berechn.
0°	36°	—	0°	42°	—
126°	18°	18° 6′	70°	28°	27° 44′
567°	8° 30′	9° 4′	110°	23°	23° 42′

Aus diesen Versuchen wird sehr wahrscheinlich, daß die Kraft zwischen zwei Elektrizitätsmengen umgekehrt variirt, wie das Quadrat der Entfernungen. Einen viel sichereren Beweis kann man indirekt aus den Influenzversuchen entnehmen (s. u.).

Um die Abhängigkeit der Kraft von der Ladung der Körper zu finden, elektrisierte COULOMB die beiden Kugeln in beliebiger Weise und berührte dann die Standkugel mit einer genau gleich großen Metallkugel, wodurch die Ladung derselben sich zwischen beide teilte und auf der Standkugel nur die Hälfte übrig blieb. So fand er, daß die Kraft proportional ist dem Produkt der Ladungen beider Körper, die aufeinander wirken. Sind also e und e' diese Ladungen, oder wie man sagt, die Elektrizitätsmengen (in beliebigem Maß gemessen) und

[1] Die erwähnte Tatsache wurde fast gleichzeitig von E. v. KLEIST 1747 und von CUNÄUS in Leyden 1746 zufällig beobachtet. — [2] C. A. COLOUMB, Mém. de l'Acad. de Paris 1785, 572. — [3] P. T. RIESS, Reibungselektrizität 1. 93.

ist r die Entfernung der beiden (sehr klein gedachten) Körper, so ist die Kraft K zwischen ihnen

$$K = f\frac{e\,e'}{r^2} \quad ,$$

wo f eine Zahl ist und K eine abstoßende Kraft ist, wenn es positiv, eine anziehende, wenn es negativ ist.

Dies ist das COULOMBsche Gesetz der Elektrostatik. Man entnimmt daraus auch eine Einheit der Elektrizitätsmenge. Man setzt nämlich diejenige Elektrizitätsmenge als Einheit fest, welche auf eine gleiche, in der Entfernung 1 (1 cm) befindliche. die Kraft 1 (1 Dyne) ausübt. Dies ist die elektrostatische Einheit der Elektrizitätsmenge e_s. Werden alle Elektrizitätsmengen in dieser Einheit gemessen, so ist der Ausdruck des COULOMBschen Gesetzes

$$K = \frac{e\,e'}{r^2} \quad .$$

Die Dimensionen von e_s ergeben sich durch

$$[e_s] = \sqrt{K r^2} = [M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}] \quad .$$

Man bezeichnet den Raum in der Umgebung eines elektrisirten Körpers als elektrisches Feld, insofern sich in ihm elektrische Kraftäußerungen abspielen. An jeder Stelle eines elektrischen Feldes wird daher auf einen Punkt von der Ladung e eine Kraft ausgeübt, die proportional e ist, etwa $= Fe$. Man nennt F die Intensität des elektrischen Feldes oder die elektrische Kraft an dieser Stelle.

II. Theorie der ruhenden Elektrizität mit Zugrundelegung des Coulombschen Gesetzes.

Die Erscheinungen, die oben in Abschnitt I zusammengefaßt wurden, lassen sich vollständig behandeln und präzisieren unter folgenden Grundsätzen:

1. Das COULOMBsche Gesetz ist allgemein gültig.

2. In Leitern ist die Elektrizität nur ihren eigenen (elektrostatischen) Kräften unterworfen, keinen molekularen, in Isolatoren aber auch molekularen.

3. In jedem ungeladenen Körper sind gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität vorhanden, die in dem Körper selbst auch räumlich getrennt auftreten können.

Die Theorie der Elektrostatik, die sich darauf aufbaut, umfaßt die wichtigsten und meisten Erscheinungen der ruhenden Elektrizität. Sie umfaßt aber nicht den Einfluß, welchen die Dielektrika ausüben. Wir werden das Tatsächliche über die Dielektrika und die Einführung derselben in die Theorie erst nachher behandeln.

Da wir das COULOMBsche Gesetz als Grundlage nehmen, also ein Fernwirkungsgesetz, so geben wir hier die Fernwirkungstheorie der Elektrostatik. Nimmt man reine Fernwirkung an, so sagt das COULOMBsche Gesetz aus:

1. Eine mechanische Kraft ist nur vorhanden, wenn zwei elektrisierte Körper vorhanden sind. Ein elektrisierter Körper allein ist ganz wirkungslos und einflußlos. Diese strenge Auffassung werden wir nach den Vorstellungen der Potentialtheorie mildern.

2. Die Kraft hängt nur ab von der Entfernung der beiden Körper, gar nicht vom Zwischenmedium.

3. Die Kraft ist eine instantane, sie tritt sofort auf, wenn in beliebiger Entfernung von dem einen geladenen Körper ein anderer geladen wird.

Die letzten beiden Aussagen werden später bei der Behandlung der MAXWELLschen Theorie und bei der Einführung der dielektrischen Eigenschaften der Körper aufgegeben werden.

Die Durchführung der Theorie der Elektrostatik auf Grund der obigen Voraussetzung leitet zur Einführung des Begriffs des Potentials.

Die Lehre vom Potential hat sich seit Ende des vorigen Jahrhunderts entwickelt, insbesondere durch die Untersuchungen von LAGRANGE[1], LAPLACE[2], GAUSS[3], GREEN[4] u. a. Eine vollständige systematische Zusammenstellung aller Arbeiten bis 1898 über die Potentialtheorie findet man in der Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, Bd. II.[5] Ein ausführliches Lehrbuch, welches auch die neuesten Forschungen berücksichtigt, ist von KORN jüngst herausgegeben.[6]

Hier sollen nur die notwendigen Haupteigenschaften des Potentials, soweit sie für physikalische Zwecke sich wichtig erweisen, angeführt und zum Teil abgeleitet werden. Am Schluß dieses Abschnitts sind neuere Literaturangaben angeführt.

a) Definition des Potentials.

Sind m und μ zwei Massenteilchen, die in der Entfernung r voneinander sich befinden, so ist nach NEWTON die anziehende Kraft, die von m aus an μ angreift, gleich derjenigen, die von μ aus an m angreift und diese beiden Kräfte haben die Größe

$$K = k \frac{m \mu}{r^2} \quad ,$$

worin k eine Konstante ist. Beide Kräfte wirken in der Verbindungslinie nach entgegengesetzter Richtung.

Sind andererseits m und μ zwei magnetische Massenpunkte, d. h. die Magnetismusmengen, welche man in zwei magnetischen Massenteilchen sich konzentriert denkt, so ist die magnetische Kraft zwischen ihnen nach COULOMB

$$K = \frac{m \mu}{r^2} \quad ,$$

und diese Kraft ist eine abstoßende, wenn P positiv, und eine anziehende, wenn P negativ ist. Die Einheiten der Magnetismusmengen sind so gewählt zu denken, daß für $m = \mu = 1$ und $r = 1$ auch $K = 1$ wird.

Sind m und μ zwei elektrische Punkte, d. h. die Elektrizitätsmengen, welche man sich in zwei elektrischen Massenteilchen konzentriert denkt, so gilt für die Kraft zwischen ihnen dasselbe COULOMBsche Gesetz

$$K = \frac{m \mu}{r^2} \quad .$$

Auch hier ist K eine Abstoßungskraft, wenn es positiv ist. Wir können, um Übereinstimmung in der Bezeichnung hervorzubringen, den Faktor k für die NEWTONsche Attraktionskraft gleich $-f$ setzen, wo f eine positive Konstante

[1] C. LAGRANGE, Remarques générales sur le mouvement de plusieurs corps, qui s'attirent eu raison inverse des carrés des distances. Nouveaux Mémoires de l'Académie d. Scienc. de Berlin 1777. — [2] P. S. LAPLACE, Théorie des attractions des sphéroides etc. 1782. — [3] K. F. GAUSS, Allgemeine Lehrsätze über die im umgekehrten Quadrat der Entfernung wirkenden Kräfte. K. F. GAUSS' Werke, Bd. 5. Abgedruckt in W. OSTWALDS Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 2. — [4] G. GREEN, An Essay on the application of math. analysis to the theories of electricity 1828. — [5] H. BURKHARDT und W. F. MEYER, Potentialtheorie. Encykl. d. math. Wissensch. 2. 464—504. 1898. — [6] A. KORN, Lehrbuch der Potentialtheorie. 2 Bde. Berlin 1899—1901.

ist und die NEWTONsche Kraft dann stets negativ rechnen, indem das positive Zeichen eine Abstoßungskraft anzeigt. Dann ist in jedem Falle

$$K = f\,\frac{m\,\mu}{r^2}$$

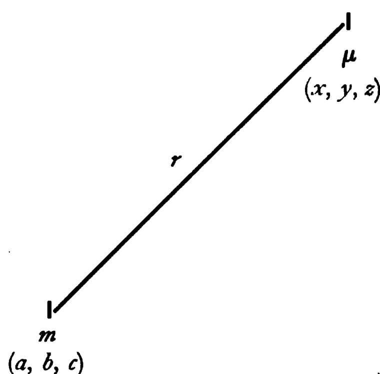
und K ist eine Abstoßungskraft, wenn f positiv ist, und f ist gleich 1 bei magnetischen und elektrischen Massen, gleich $-k$ bei ponderablen Massen.

Die Kraft K wirkt in jedem Falle in der Richtung r der Verbindungslinie. Wenn ein beliebiges rechtwinkliges Koordinatensystem der $x\,y\,z$ eingeführt wird, in welchem der Punkt μ die Koordinaten $x\,y\,z$, der Punkt m die Koordinaten $a\,b\,c$ habe, so ist (Figur 1)

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}\quad,$$

und die Kraft K, die von m aus am Punkt μ angreift, sucht die Koordinaten von μ zu vergrößern und hat die Komponenten in Richtung der drei Achsen

$$X = K\cos(r,x)$$
$$Y = K\cos(r,y)$$
$$Z = K\cos(r,z)\quad,$$



Figur 1.

wo (r,x), (r,y), (r,z) die Winkel bedeuten, welche die Linie r mit den drei Koordinatenachsen bildet.

Da $\cos(r\,x) = \frac{x-a}{r}$, $\cos(r,y) = \frac{y-b}{r}$, $\cos(r,z) = \frac{z-c}{r}$ ist,

so ist $\quad X = f\,\frac{m\,\mu}{r^2}\,\frac{x-a}{r}\quad,\quad Y = f\,\frac{m\,\mu}{r^2}\,\frac{y-b}{r}\quad,\quad Z = f\,\frac{m\,\mu}{r^2}\,\frac{z-c}{r}\quad.$

Nun ist aber

$$\frac{x-a}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right)\quad,\quad \frac{y-b}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\right)\quad,\quad \frac{z-c}{r^3} = -\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\right)\quad,$$

also ist

$$X = -\mu\,\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{f\,m}{r}\right)$$
$$Y = -\mu\,\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{f\,m}{r}\right)$$
$$Z = -\mu\,\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{f\,m}{r}\right)\quad.$$

Die drei Komponenten der Kraft, die am Punkt μ $(x\,y\,z)$ angreift, sind also die negativen Differentialquotienten einer Funktion nach den drei Koordinaten dieses Punktes. Entsprechend sind die Komponenten der Kraft, die am Punkte m angreift

$$A = -X = -m\,\frac{\partial}{\partial a}\left(\frac{f\,\mu}{r}\right)$$
$$B = -Y = -m\,\frac{\partial}{\partial b}\left(\frac{f\,\mu}{r}\right)$$
$$C = -Z = -m\,\frac{\partial}{\partial c}\left(\frac{f\,\mu}{r}\right)\quad.$$

Die Funktion, deren negative Differentialquotienten die Kraftkomponenten sind, bezogen auf die Einheit der Masse des angegriffenen Punktes, nennt man das Potential der Kraft. Zuweilen unterscheidet man zwischen Potentialfunktion und Potential und nennt Potential diejenige Funktion, deren negative Differentialquotienten die Kraftkomponenten an irgend einem angegriffenen Punkt angeben, während man unter Potentialfunktion das Potential versteht, wenn der angegriffene Punkt die Masse (oder Magnetismusmenge oder Elektrizitätsmenge) 1 hat. Also

$$U = \frac{f\,m}{r}$$

ist das Potential der Kraft, die vom Punkt m ausgeht und am Punkt μ angreift und es ist

$$X = -\mu \frac{\partial U}{\partial x} \quad Y = -\mu \frac{\partial U}{\partial y} \quad Z = -\mu \frac{\partial U}{\partial z} \quad .$$

Dieser Ausdruck läßt sich sofort erweitern. Sind nämlich eine Reihe getrennter anziehender Punkte vorhanden mit den Massen $m_1\, m_2\, m_3$ und den Koordinaten $a_1\, b_1\, c_1$, $a_2\, b_2\, c_2$, $a_3\, b_3\, c_3$ u. s. w. und wirken diese alle nach dem angeführten Gesetz auf einen Punkt μ mit den Koordinaten $x\, y\, z$, so sind erstens die Entfernungen der einzelnen Punkte von μ

$$\begin{aligned} r_1 &= \sqrt{(x-a_1)^2 + (y-b_1)^2 + (z-c_1)^2} \\ r_2 &= \sqrt{(x-a_2)^2 = (y-b_2)^2 + (z-c_2)^2} \\ r_3 &= \sqrt{(x-a_3)^2 + (y-b_3)^2 + (z-c_3)^2} \\ &\quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

und es ist entsprechend dem früheren

$$\begin{aligned} X &= -\mu \frac{\partial}{\partial x} f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \ldots\right) \\ Y &= -\mu \frac{\partial}{\partial y} f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \ldots\right) \\ Z &= -\mu \frac{\partial}{\partial z} f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \ldots\right) \quad . \end{aligned}$$

Sind also n solche anziehende Punkte vorhanden und setzt man

$$U = f\left(\frac{m_1}{r_1} + \frac{m_2}{r_2} + \frac{m_3}{r_3} + \ldots\right) = \sum_{i=1}^{i=n} f \frac{m_i}{r_i} \quad ,$$

so ist

$$X = -\mu \frac{\partial U}{\partial x} \quad Y = -\mu \frac{\partial U}{\partial y} \quad Z = -\mu \frac{\partial U}{\partial z} \quad .$$

Die Größe U, welche von den als fest angenommenen Koordinaten $a_i\, b_i\, c_i$ und den variablen Koordinaten $x\, y\, z$ abhängt, nennt man wieder das Potential der Kräfte, welche am Punkte $x\, y\, z$ angreifen.

Man sieht ohne weiteres, daß die Kraftkomponente nach irgend welcher Richtung s dargestellt wird durch

$$S = -\mu \frac{\partial U}{\partial s} \quad .$$

Solange der Punkt μ nicht mit einem der Punkte m_i zusammenfällt, sind alle r_i von Null verschieden und daher hat U einen endlichen Wert. Fällt aber der Punkt μ mit einem der Punkte m_i, z. B. mit m_g zusammen, d. h. sucht man das Potential des Systems auf einen Punkt des Systems selbst, so wird $r_g = 0$

und daher das Glied $\frac{m_g}{r_g}$ in dem Ausdruck des Potentials unendlich groß, falls m_g nicht selbst unendlich klein von derselben oder höherer Ordnung ist als r_g.

Wenn man nun von der Abstraktion der materiellen Punkte übergeht zu wirklichen, Kraftausübenden Körpern, so ist bei diesen ja die Dichtigkeit der Masse, sei diese ponderabel oder nicht, stets endlich, d. h. in einem unendlich kleinen Volumen des Körpers ist auch bloß eine unendlich kleine Masse enthalten. Es sei abc ein beliebiger Punkt eines Körpers K, und es sei an diesem Punkte ein unendlich kleines Parallelepiped konstruiert mit den Seiten da, db, dc, so ist dessen Volumen $da\,db\,dc$, und wenn ϱ die Dichtigkeit des Körpers ist, so ist die Masse dm in diesem Volumenelement

$$dm = \varrho\, da\, db\, dc \quad .$$

Dabei kann die Dichtigkeit ϱ in jedem Punkte des Körpers einen anderen Wert haben, oder sie kann auch konstant sein. In letzterem Falle nennt man den Körper **homogen**. Ist nun wieder μ der Punkt, auf den der Körper mit Kräften wirkt, die eben berechnet werden sollen, so ist die Entfernung des obigen Volumenelementes von diesem Punkte

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$$

und es ist das Potential dieses Volumenelelementes an der Stelle xyz

$$dU = \frac{dm}{r} = \varrho \frac{da\, db\, dc}{r} \quad .$$

Indem wir diesen Ausdruck für alle Punkte abc des Körpers bilden, d. h. über den ganzen Körper integrieren, erhalten wir das Potential des ganzen Körpers

$$U = \iiint\limits_K \frac{\varrho\, da\, db\, dc}{\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}} \quad .$$

Für die Integration ist xyz konstant, bloß abc variabel. Hat man integriert, so erhält man für U eine Funktion von xyz, welche noch abhängt von der Form und Dichtigkeitsverteilung des Körpers.

Einfacher geschrieben lautet der obige Ausdruck, wenn man unter $d\tau$ ein Volumenelement des Körpers K und unter r dessen Abstand von dem angegriffenen Punkt versteht

$$U = \int\limits_K \frac{\varrho\, d\tau}{r} \quad .$$

Die Kraftkomponenten am Punkte μ (xyz) sind wieder

$$X = -\mu \frac{\partial U}{\partial x} \quad Y = -\mu \frac{\partial U}{\partial y} \quad Z = -\mu \frac{\partial U}{\partial z} \quad .$$

Das Potential bleibt endlich, auch wenn man einen Punkt des Körpers selbst als den angegriffenen betrachtet. Denn es wird zwar dann in der Summe, die das Potential darstellt, ein r gleich Null, nämlich dasjenige, das von dem angegriffenen Punkt selbst herrührt, aber da die Masse in diesem Punkte unendlich klein ist und zwar von der dritten Ordnung $(\varrho\, da\, db\, dc)$, so bleibt $\frac{\varrho\, da\, db\, dc}{r}$ selbst gleich Null. Auch die Kraftkomponenten XYZ bleiben endlich, selbst für einen Punkt μ im Innern des Körpers. Denn es ist z. B.

$$X = -\mu \int \varrho\, d\tau \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} = +\mu \int \frac{\varrho\, d\tau}{r^2} \frac{(x-a)}{r} \quad .$$

Da nun $\frac{x-a}{r}$ den Cosinus des Winkels (r, x) vorstellt, also endlich ist und $\frac{\varrho\, d\tau}{r^2}$ gleich 0 bleibt auch für $r = 0$, weil $d\tau$ unendlich klein von der dritten Ordnung ist, so bleibt auch XYZ endlich, d. h. die Kraft, mit der ein solcher mit Masse erfüllter Körper auf einen seiner eigenen Punkte einwirkt, ist endlich.

Das oben definierte Potential, welches für die allgemeine Attraktion und die magnetischen und elektrischen Kräfte gilt, nennt man speziell das NEWTONsche Potential.

Man kann von dem Potential noch eine Eigenschaft ableiten und daraus eine andere Definition desselben gewinnen. Wenn eine Kraft K einen Punkt verschiebt um die Strecke ds, welche mit der Richtung der Kraft den Winkel ε bildet, so ist die Elementararbeit δA, welche die Kraft leistet, definiert durch

$$\delta A = K\, ds \cos\varepsilon \quad .$$

Wenn nun die Winkel, welche K mit drei Achsen der xyz bildet, mit $\alpha\,\beta\,\gamma$, diejenigen, welche ds mit den drei Achsen bildet, mit $l\,m\,n$ bezeichnet werden, so ist

$$\cos\varepsilon = \cos\alpha\cos l + \cos\beta\cos m + \cos\gamma\cos n \quad .$$

Ferner ist aber $K\cos\alpha = X$, $K\cos\beta = Y$, $K\cos\gamma = Z$ und $ds\cos l = dx$, $ds\cos m = dy$, $ds\cos n = dz$, also auch

$$\delta A = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz \quad .$$

Haben nun die Kräfte ein Potential U, so ist

$$\delta A = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy + \frac{\partial U}{\partial z}dz\right) = -\,dU$$

also die Elementararbeit der Kraft (auf unendlich kleinem Wege) ist gleich der Abnahme des Potentials.

Führen wir unsern Punkt von irgend einer Stelle 1 nach einer Stelle 2, um endliche Strecken fort, so ist die Arbeit, die die Kraft dabei leistet

$$A = -\int_1^2 dU = U_1 - U_2 \quad .$$

Diese Arbeit hängt also nur von den Endpunkten 1 und 2 der Verschiebung, gar nicht von dem Wege zwischen 1 und 2 ab.

Die Arbeit, welche man gegen die Kraft leisten muß, um den Punkt von 1 nach 2 zu bringen, ist

$$W = U_2 - U_1 \quad .$$

Wenn wir nun als 1 einen festen Punkt Z, als Ausgangspunkt, annehmen, in dem das Potential konstant $= C$ ist und für 2 irgend einen beliebigen Punkt xyz nehmen, so wird

$$W + C = U \quad .$$

Diese Gleichung besagt: Das Potential U an irgend einer Stelle xyz ist bis auf eine Konstante gleich der Arbeit, welche man gegen die Kräfte des Systems leisten muß, um den Angriffspunkt von einem fest gewählten Ausgangspunkt bis an die betrachtete Stelle zu bringen, oder es ist gleich der Arbeit, welche die Kräfte des Systems leisten, um den Angriffspunkt von der betrachteten Stelle aus bis zu einem fest gewählten Punkt Z zu bringen.

Ist an der Ausgangsstelle das Potential Null, so gibt diese Arbeit direkt das Potential.

Für die COULOMBsche Kraft wählt man als Ausgangspunkt zweckmäßig einen unendlich entfernten Punkt, weil für diesen alle $r = \infty$, also $C = 0$ wird.

b) Eigenschaften des Raumpotentials.

Das Potential eines Systems von kraftäußernden Punkten hat also an jeder Stelle des Raumes (an welcher man sich die Masse 1 als angegriffen denkt) einen bestimmten Wert, U ist eine Funktion von xyz. Alle diejenigen Punkte, an welchen U denselben Wert hat, liegen auf einer Fläche, deren Gleichung eben ist

$$U(xyz) = \text{const.}$$

Jede solche Fläche nennt man eine Fläche gleichen Potentials oder Niveaufläche. Wenn man die ganze Kraft K, die an irgend einem Punkte angreift, zerlegt in Komponenten nach den drei Richtungen, von denen die eine die Normale n der Niveaufläche ist, die durch den Punkt xyz geht, die beiden andern s_1 und s_2 also in der Niveaufläche liegen, so sind diese Kraftkomponenten bezw. gleich

$$-\frac{\partial U}{\partial n} \quad , \quad -\frac{\partial U}{\partial s_1} \quad , \quad -\frac{\partial U}{\partial s_2} \quad .$$

In der Niveaufläche ist aber U konstant, also $\frac{\partial U}{\partial s_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial U}{\partial s_2} = 0 \quad ,$ folglich ist

$$-\frac{\partial U}{\partial n} = K \quad .$$

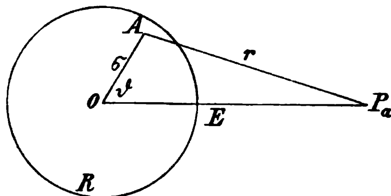
Die Kraft, die an einem Punkte angreift, hat die Richtung der Normalen der Niveaufläche, die durch diesen Punkt geht und ihre Größe ist $-\frac{\partial U}{\partial n}$.

Denkt man sich lauter Linien gezogen, welche die ganze Schar von Niveauflächen senkrecht schneiden, so gibt die Richtung dieser Linien also in jedem Punkte die Richtung der wirkenden Kraft an. Man nennt deswegen diese Linien die Kraftlinien des Systems.

Wir berechnen wegen des folgenden das Potential einer mit Masse homogen erfüllten Kugel vom Radius R auf einen Punkt $P(xyz)$, wobei wir zu unterscheiden haben, ob dieser Punkt ein äußerer P_a oder ein innerer P_i ist. In jedem Falle ist

$$U = \varrho \int \frac{d\tau}{r} \quad ,$$

wo ϱ die konstante Dichtigkeit ist, und die Integration auszudehnen ist über alle Punkte der Kugel. Führen wir Polarkoordinaten ein (Figur 2), indem wir die Linie OP_a als Achse des Systems annehmen und bezeichnen wir den variablen Radius Vektor OA mit σ, mit φ die geographische Länge und mit ϑ das Komplement der geographischen Breite, d. h. den Winkel $P_a O A$, endlich die Entfernung des angegriffenen Punktes P_a vom Mittelpunkt der Kugel mit E, so ist



Figur 2.

$$d\tau = \sigma^2 \, d\sigma \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi$$
$$r^2 = E^2 + \sigma^2 - 2E\sigma\cos\vartheta$$

und

$$U = \varrho \int_0^R \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\sigma^2 \, d\sigma \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi}{\sqrt{E^2 + \sigma^2 - 2E\sigma\cos\vartheta}} = 2\pi\varrho \int_0^R \int_0^\pi \frac{\sigma^2 \, d\sigma \sin\vartheta \, d\vartheta}{\sqrt{E^2 + \sigma^2 - 2E\sigma\cos\vartheta}} \quad .$$

Nun ist, wenn man sich auf eine Kugelschale vom Radius σ und der Dicke $d\sigma$ beschränkt, nur ϑ variabel mit r, also

$$r\,dr = + E\sigma \sin\vartheta\, d\vartheta \quad ,$$

und es ist bei einem Punkte ganz außerhalb der Kugel für $\vartheta = 0$ $r = E - \sigma$, für $\vartheta = \pi$ $r = E + \sigma$, also

$$U_a = \frac{2\pi\varrho}{E}\int_0^R\int_{E-\sigma}^{E+\sigma}\frac{\sigma^2\,d\sigma}{\sigma}\frac{r\,dr}{r} = \frac{4\pi\varrho}{E}\int_0^R \sigma^2\,d\sigma = \frac{4\pi}{3}\frac{\varrho R^3}{E} \quad .$$

Da $\frac{4\pi}{3}\varrho R^3$ gleich der Masse M der Kugel ist, so ist

$$U = \frac{M}{E} = \frac{M}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \quad .$$

Wäre der Körper eine Hohlkugel von den Radien R_2 und R_1 ($R_2 > R_1$), so wäre

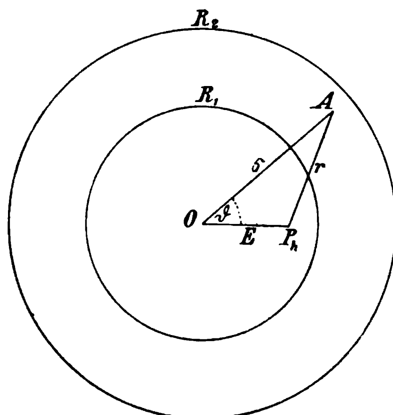
$$U = \frac{4\pi\varrho}{E}\int_{R_1}^{R_2}\sigma^2\,d\sigma = \frac{4\pi}{3}\frac{\varrho(R_2^3 - R_1^3)}{E} = \frac{M}{E} \quad .$$

Wenn aber der Punkt P_h in dem Hohlraum der Hohlkugel liegt (Figur 3), so ist für $\vartheta = 0$, $r = \sigma - E$, für $\vartheta = \pi$, $r = \sigma + E$, also

$$U_h = \frac{2\pi\varrho}{E}\int_{R_1}^{R_2}\int_{\sigma-E}^{\sigma+E}\frac{\sigma^2\,d\sigma}{\sigma}\frac{r\,dr}{r} = 4\pi\varrho\int_0^R\sigma\,d\sigma = 2\pi\varrho(R_2^2 - R_1^2) \quad .$$

Das Potential aller Punkte des Hohlraumes ist also das gleiche.

Für einen Punkt P_i im Innern der Masse einer Vollkugel mit der Entfernung E vom Kugelmittelpunkt finden wir das Potential, indem wir die Kugel in zwei Teile zerlegen dadurch, daß wir mit dem Radius E eine Kugel um den Mittelpunkt O legen. Dann liegt P_i für die innere Kugel (vom Radius E) außerhalb, das Potential dieser Kugel ist also



Figur 3.

$$U_1 = \frac{4\pi}{3}\frac{\varrho}{E}E^3 = \frac{4\pi}{3}\varrho E^2 \quad .$$

Für die übrig bleibende Hohlkugel von den Radien R und E ($R > E$) ist der Punkt P_i ein Punkt im Hohlraum, also ist das Potential dieses Teiles

$$U_2 = 2\pi\varrho(R^2 - E^2) \quad ,$$

das gesamte Potential U_i ist daher

$$U_i = U_1 + U^2 = 2\pi\varrho R^2 - \frac{2\pi\varrho}{3}E^2 \quad .$$

Gehen wir zurück zu dem Potential eines Korpers K mit variabler Dichtigkeit ϱ, also

$$U = \int_K \frac{\varrho\,d\tau}{\sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}} \quad ,$$

so können wir für dieses Potential leicht eine Differentialgleichung bilden. Untersuchen wir nämlich die zweiten Differentialquotienten von U nach $x y z$ erst für einen angegriffenen Punkt, der außerhalb des Körpers liegt. Es ist dann r niemals Null und wir haben

$$\frac{\partial U}{\partial x} = -\int \frac{\varrho\, d\tau}{r^2} \frac{(x-a)}{r} \quad ,$$

also

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} = -\int \frac{\varrho\, d\tau}{r^3} + 3\int \frac{\varrho\, d\tau}{r^3} \frac{(x-a)^2}{r^2} \quad ,$$

ebenso

$$\frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = -\int \frac{\varrho\, d\tau}{r^3} + 3\int \frac{\varrho\, d\tau}{r^3} \frac{(y-b)^2}{r^2} \quad ,$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = -\int \frac{\varrho\, d\tau}{r^3} + 3\int \frac{\varrho\, d\tau}{r^3} \frac{(z-c)^2}{r^2} \quad .$$

Durch Addition ergibt sich

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = 0$$

oder abgekürzt geschrieben $\Delta U = 0$.

Das ist die Differentialgleichung des NEWTONschen Potentials für einen außerhalb der wirkenden Masse liegenden Punkt. Man nennt sie die LAPLACEsche Gleichung. Für einen innerhalb der Masse liegenden Punkt wird $r = 0$ und man muß deshalb untersuchen, ob nicht die Größen $\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}$ u. s. w. andere Werte bekommen.

Es sei A die Stelle des Körpers K, für welche ΔU bestimmt werden soll. Man kann den Körper in zwei Teile K_1 und K_2 sich geteilt denken, indem man um A mit einem beliebig großen oder kleinen Radius R eine Kugel beschreibt. K_1 sei der Teil des Körpers außerhalb der Kugel, K_2 die Kugel, U_1 und U_2 die Potentiale, die von K_1 und K_2 herrühren. Es ist dann U_1 und seine Differentialquotienten stets endlich, weil A endlich von allen Punkten entfernt ist. Nur in U_2 könnten Unstetigkeiten vorkommen. Es ist auch

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$$

und $\Delta U_1 = 0$, weil A für K_1 ein äußerer Punkt ist, also bleibt

$$\Delta U = \Delta U_2 \quad .$$

Nun ist U_2 das Potential einer Kugel auf einen inneren Punkt, nämlich auf ihren Mittelpunkt und es ist also, wenn wir die Kugel so klein annehmen, daß wir die Dichtigkeit in ihr als konstant ansehen können:

$$U_2 = 2\pi\varrho R^2 - \frac{2\pi\varrho}{3} E^2 \quad ,$$

also

$$\frac{\partial U_2}{\partial x} = -\frac{4\pi\varrho}{3} x \quad , \quad \frac{\partial U_2}{\partial y} = -\frac{4\pi\varrho}{3} y \quad , \quad \frac{\partial U_2}{\partial z} = -\frac{4\pi\varrho}{3} z \quad ,$$

$$\frac{\partial^2 U_2}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 U_2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 U_2}{\partial z^2} = -\frac{4\pi\varrho}{3} \quad ,$$

also

$$\Delta U_2 = -4\pi\varrho \quad .$$

Daher haben wir für einen Punkt innerhalb der wirkenden Masse

$$\Delta U = -4\pi\varrho \quad .$$

Diese Gleichung nennt man die POISSONsche Gleichung. Wenn man also für jeden Punkt des Raumes das Potential U kennt als Funktion von $x y z$, ohne zu wissen, wie die Massen verteilt sind, von denen es herrührt, so findet man durch Bildung der Operation Δ umgekehrt die Dichtigkeit an jedem Punkte des Raumes. Da, wo keine wirkenden Massen sind, ist $\Delta U = 0$, also auch die Dichtigkeit $= 0$, da, wo wirkende Massen vorhanden sind, ist $\varrho = -\frac{1}{4\pi}\Delta U$.

Aus der Differentialgleichung $\Delta U = -4\pi\varrho$ läßt sich umgekehrt, indem man sie bei gegebenen Grenzbedingungen integriert, das Potential für jeden Punkt finden. Dabei ist nur zu bemerken, daß U selbst gleich Null wird für $r = \infty$ und diese Bedingung ist jeder Lösung der Gleichung $\Delta U = -4\pi\varrho$ aufzulegen. Ferner aber ist für einen unendlich entfernten Punkt zwar $U_\infty = 0$, aber

$$U_\infty r_\infty = \int \varrho\, d\tau = M \quad ,$$

wo M die Masse des Körpers, von dem die Kräfte ausgehen, ist. Diese Gleichung dient oft zur Bestimmung von Integrationskonstanten.

Daß man aus der Gleichung $\Delta U = -4\pi\varrho$ die Werte des Potentials selbst finden kann, soll für das Beispiel einer homogenen Kugel gezeigt werden. Bei dieser kann das Potential an jedem Punkt außerhalb oder innerhalb nur von dem Radiusvektor E abhängen, der vom Mittelpunkt der Kugel aus gezogen ist, die Niveauflächen müssen Kugelflächen sein. Es hängt also U nicht von xyz, sondern nur von $E = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ab. Daher ist

$$\Delta U = \frac{d^2 U}{dE^2} + \frac{2}{E}\frac{dU}{dE} = \frac{1}{E^2}\frac{d}{dE}\left(E^2 \frac{dU}{dE}\right) \quad .$$

Für einen äußeren Punkt ist also

$$\Delta U = 0 \quad , \qquad \text{d. h.} \quad \frac{d}{dE}\left(E^2\frac{dU}{dE}\right) = 0 \quad ,$$

also

$$E^2 \frac{dU}{dE} = C^1 \quad , \qquad U = \frac{C}{E} + D \quad ,$$

worin C und D Integrationskonstanten sind. Da $U_\infty E_\infty = M$ sein muß, so folgt $D = 0$, $C = M$, also

$$U = \frac{M}{E} \quad ,$$

wie oben abgeleitet.

Für einen inneren Punkt ist

$$\frac{d}{dE}\left(E^2\frac{dU}{dE}\right) = -4\pi\varrho E^2 \quad , \qquad \text{also} \quad E^2\frac{dU}{dE} = C - \frac{4\pi\varrho}{3}E^3 \quad .$$

Wendet man diesen Ausdruck für $E = 0$ an, so ergibt sich $C = 0$, also

$$\frac{dU}{dE} = -\frac{4\pi\varrho}{3}E \quad ,$$

mithin

$$U = D - \frac{2\pi\varrho}{3}E^2 \quad .$$

D ist eine Konstante, die in unserer früheren Betrachtung gleich $2\pi\varrho R^2$ gefunden wurde.

In derselben Weise lassen sich durch Umformung des Ausdrucks ΔU in Zylinder-, Kugel-, elliptische Koordinaten u. s. w. die Werte des Potentials für homogene und inhomogene Kugeln, Zylinder, Ellipsoide finden.

Es möge nur das Potential eines homogenen Ellipsoids angeführt, nicht abgeleitet werden. Das Ellipsoid habe die Gleichung

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad .$$

Dann ist

$$U = N - Ax^2 - By^2 - Cz^2 \quad ,$$

worin die Größen N, A, B, C für einen äußeren und einen inneren Punkt je durch bestimmte Integrale definiert sind. Es ist nämlich für einen inneren Punkt

$$N_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}$$

$$A_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(a^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}}$$

$$B_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(b^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}} \quad .$$

$$C_i = \pi abc \int_0^\infty \frac{d\lambda}{(c^2+\lambda)\sqrt{(a^2+\lambda)(b^2+\lambda)(c^2+\lambda)}} \quad .$$

Für einen äußeren Punkt werden N, A, B, C durch dieselben Integrale dargestellt, nur ist die untere Grenze nicht Null, sondern eine Größe u und diese ist bestimmt als die größte Wurzel der Gleichung

$$\frac{x^2}{a^2+u} + \frac{y^2}{b^2+u} + \frac{z^2}{c^2+u} = 1 \quad .$$

Sobald die Dichtigkeit ϱ eines Körpers gegeben ist, kann man durch Ausführung der Integration, die entweder in geschlossener Form oder durch Entwicklung in Reihen möglich ist, das Potential an jeder Stelle finden. Der Weg der Forschung war aber ein umgekehrter. Man hat Lösungen der Gleichung $\Delta U = 0$ gesucht, die für unendlich entfernte Punkte $U = 0$ ergaben, hat dann diejenigen Stellen aufgesucht, in denen ΔU Ausnahmswerte bekam, also nicht gleich Null war, und indem man diese Ausnahmswerte gleich $-4\pi\varrho$ setzte, hatte man umgekehrt das Potential eines Systems gefunden, das an diesen Ausnahmsstellen die so bestimmte Dichtigkeit ϱ hatte.

Bei Attraktionsproblemen kommen nur allein Massen vor, die in Körpern enthalten sind, also auch nur Potentiale, wie die bisher betrachteten, die von Körpern ausgehen. Man nennt sie auch Raumpotentiale. Auch ist bei Attraktionsproblemen die Dichtigkeit ϱ eine unveränderliche Grösse und gewöhnlich bekannt. Dasselbe ist der Fall bei den Potentialen von permanent magnetischen Körpern und bei elektrischen Isolatoren, bei denen die Dichtigkeit der Elektrizität oder des Magnetismus als bekannt anzunehmen sind. Andere Verhältnisse aber treten ein bei den Problemen der Elektrostatik in leitenden Körpern.

c) Oberflächenpotential.

Für die Anziehungskräfte zwischen Elektrizitätsmengen gilt das oben angeführte Coulombsche Gesetz. Es haben also diese Kräfte an jeder Stelle ein

Potential U und es sind die Komponenten die Kräfte, die auf eine Elektrizitätsmenge 1 wirken und die man als elektrische Kräfte bezeichnet:

$$X = -\frac{\partial U}{\partial x} \quad , \quad Y = -\frac{\partial U}{\partial y} \quad , \quad Z = -\frac{\partial U}{\partial z} \quad .$$

Zugleich ist an jeder Stelle, wo keine wirkende Elektrizitätsmenge ist, $\Delta U = 0$, an jeder Stelle, wo eine solche vorhanden ist, $\Delta U = -4\pi\varrho$. Darin bedeutet ϱ die Volumendichtigkeit der Elektrizität, d. h. die Elektrizitätsmeng, die in einem Volumenelement enthalten ist, dividiert durch die Größe dieses Elementes. Soll die Elektrizität im Gleichgewicht in einem Körper sein — der Fall, den die Elektrostatik allein untersucht — so müssen die Komponenten aller wirkenden Kräfte zusammen gleich Null sein. In Isolatoren wirken auf die Elektrizitätsmengen außer den elektrischen Kräften noch solche, die von den Körpermolekülen ausgehen. In Leitern aber sind die Elektrizitätsmengen nicht von den Körpermolekülen beeinflußt, sie folgen also nur den elektrischen Kräften. Im Fall des Gleichgewichts der Elektrizität muß also in einem Leiter sein.

$$X = 0 \quad , \quad Y = 0 \quad , \quad Z = 0 \quad ,$$

d. h.

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0 \quad , \quad \frac{\partial U}{\partial y} = 0 \quad , \quad \frac{\partial U}{\partial z} = 0 \quad ,$$

also $U =$ const.

In jedem Leiter muß im Falle des Gleichgewichts an allen seinen Punkten das elektrische Potential denselben Wert haben.

Daraus folgt aber, da für einen inneren Punkt des (geladenen) Leiters $\Delta U - = 4\pi\varrho$ ist, daß $\varrho = 0$ ist.

Im Innern eines Leiters kann also keine freie Elektrizität vorhanden sein.

Es kann sich daher, wie es auch die Erfahrung zeigt, die Elektrizität nur auf der Oberfläche des Leiters befinden, und wir sind vor die neue Aufgabe gestellt, das Potential eines elektrisierten Körpers zu bestimmen und seine Eigenschaften zu finden, bei dem die wirkende Masse, d. h. hier die Elektrizitätsmenge, sich nur auf der Oberfläche befindet. Ein solches Potential nennt man ein Oberflächenpotential. Nun sei ds ein Oberflächenelement des Leiters und de die Elektrizitätsmenge, die sich auf ihm befindet, dann definirt man $h = \frac{de}{ds}$ als die Dichtigkeit der Elektrizität an dieser Stelle der Oberfläche. Die Dichtigkeit wird im allgemeinen von Punkt zu Punkt verschieden sein und es ist, wenn e die gesamte Elektrizitätsmenge auf dem Leiter bedeutet

$$\int\limits_{\Omega} h\,ds = e \quad ,$$

das Integral ausgedehnt über die ganze Oberfläche Ω des Körpers.

Das Potential, das von der Elektrizitätsmenge de auf dem Element ds (dessen Koordinaten $a\,b\,c$ seien) ausgeübt wird auf einen Punkt P mit den Koordinaten $x\,y\,z$ in der Entfernung $r\,[r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}]$ ist:

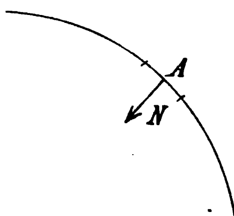
$$\frac{de}{r} = \frac{h\,ds}{r} \quad ,$$

folglich das Potential des ganzen Leiters

$$V = \int\limits_{\Omega} \frac{h\,ds}{r} \quad .$$

Dies ist der Ausdruck für das Oberflächenpotential. Es sollen die Eigenschaften desselben ermittelt werden.

Nun kann man erstens leicht beweisen, daß V an einem Punkt A (Figur 4) der belegten Fläche selbst endlich bleibt.



Figur 4.

Denn alle Punkte der belegten Fläche haben von A endlichen Abstand, das von ihnen herrührende Potential ist also endlich, mit Ausnahme der Punkte, die ganz nahe rings um A herum liegen. Wir legen um A einen Kreis mit dem sehr kleinen Radius R und wollen das Potential dieser kleinen Kreisfläche auf A bestimmen. Es sei V_1. Das Potential des übrigen Teiles der Fläche sei V_2; dieses ist endlich für den Punkt A. Es ist dann $V = V_1 + V_2$.

Nun betrachten wir statt des Punktes A einen andern unendlich benachbarten A', der auf der Normalen N im Punkte A nach links zu liege. Es sei N der Abstand AA', dann ist, wenn σ der variable Abstand eines Punktes P der Kreisfläche von A ist, die Entfernung $PA' = r$,

$$r = \sqrt{N^2 + \sigma^2} \quad ,$$

also wenn wir Polarkoordinaten σ und ϑ einführen:

$$V_1 = h \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{\sigma \, d\sigma \, d\vartheta}{\sqrt{N^2 + \sigma^2}} = 2\pi h \int_0^R \frac{\sigma \, d\sigma}{\sqrt{N^2 + \sigma^2}}$$

$$V_1 = 2\pi h \left[\sqrt{N^2 + \sigma^2}\right]_0^R = 2\pi h \left(\sqrt{N^2 + R^2} - \sqrt{N^2}\right) \quad .$$

Für $N = 0$ und $R = 0$, also für den Punkt A wird also $V_1 = 0$, d. h. V hat am Punkte A den endlichen Werth V_2. Dagegen ist die Kraft, die an jedem Punkte A nach der einen und der anderen Richtung der Normale der Fläche wirkt, verschieden. Denn es ist ja

$$\frac{\partial V}{\partial N} = \frac{\partial V_1}{\partial N} + \frac{\partial V_2}{\partial N} \quad ,$$

und es ist für $R = 0$

$$\frac{\partial V}{\partial N} = 2\pi h \left(\frac{N}{\sqrt{R^2 + N^2}} - \frac{N}{\sqrt{N^2}}\right) \quad .$$

Lassen wir N gegen Null konvergieren, so lange R noch endlich ist, so ist

$$\frac{\partial V_1}{\partial N} = -2\pi h \frac{N}{\sqrt{N^2}} \quad ,$$

also ist für die eine Seite der Fläche N (N positiv)

$$\frac{\partial V}{\partial N} = -2\pi h \quad ,$$

für die andere Seite der Fläche (N negativ) ist

$$\frac{\partial V_1}{\partial N} = +2\pi h \quad .$$

Unterscheiden wir die beiden Richtungen der Normale als N_i und N_a, rechnen also beide positiv von der Fläche aus, so ist

$$\frac{\partial V_1}{\partial N_i} + \frac{\partial V_1}{\partial N_a} = -4\pi h \quad .$$

Da $\frac{\partial V_2}{\partial N}$ für beide Richtungen denselben Wert hat, so ist auch

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi h \quad .$$

Kennt man also von einem System das Potential V, so kann man die Dichtigkeit h für jeden Punkt der Fläche finden. In der Elektrostatik muß bei elektrisierten Leitern das Potential im Innern konstant sein, also $\frac{\partial V}{\partial N_i} = 0$ sein, es bleibt dann also nur $\frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi h$.

In jedem Punkte des Raumes muß hier $\Delta V = 0$ sein.

Als Beispiel nehmen wir eine elektrisierte Metallkugel an. Die Niveauflächen müssen bei dieser Kugeln sein, wenn keine äußeren influenzierenden Kräfte vorhanden sind. Die Lösung der Gleichung $\Delta V = 0$ für eine Kugel ist, wie wir sahen

$$V = \frac{M}{E} \quad ,$$

wo M die gesamte Elektrizitätsmenge der Kugel ist.

An der Kugeloberfläche (vom Radius R) ist

$$V = \frac{M}{R} = C$$

und ebensogroß ist es im Innern der Kugel.

Die Normale N_a ist der Radiusvektor E selbst, also ist

$$-4\pi h = \left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{E=R} = -\frac{M}{R^2} \quad ,$$

also

$$h = \frac{M}{4\pi R^2} \quad .$$

Die Dichtigkeit ist also hier konstant, was von vornherein zu erwarten war. Bei anders gestalteten Körpern ist sie nicht konstant.

Für die Untersuchung des Potentials ist ein allgemeiner Satz von großer Wichtigkeit, welcher von GREEN abgeleitet und den man den GREENschen Satz nennt.

Bedeuten nämlich P und Q zwei beliebige Funktionen, die in einem abgeschlossenen Teile S des Raumes selbst stetig sind und deren erste Differentialquotienten auch stetig sind, so ist nach GREEN

$$\int\limits_S \left(\frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial Q}{\partial x} + \frac{\partial P}{\partial y}\frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial P}{\partial z}\frac{\partial Q}{\partial z}\right) d\tau + \int\limits_S d\tau P \Delta Q = -\int\limits_\Omega ds \frac{P\partial Q}{\partial N} \quad .$$

Darin bedeutet Ω die Oberfläche des Raumes S und N die nach dem Innern gerichtete Normale.

Da nun P und Q miteinander vertauscht werden können, so ergiebt sich auch

$$\int\limits_S d\tau (P\Delta Q - Q\Delta P) = -\int\limits_\Omega ds \left(P\frac{\partial Q}{\partial N} - Q\frac{\partial P}{\partial N}\right) \quad .$$

Aus diesem Satz folgen durch Spezialisierung eine große Reihe von Sätzen, welche bei den verschiedensten Problemen der Potentialtheorie in Anwendung kommen.

1) Ist $P = 1$, also $\Delta P = 0$, $\frac{\partial P}{\partial N} = 0$, so folgt

$$\int\limits_S d\tau \Delta Q = -\int\limits_\Omega ds \frac{\partial Q}{\partial N} \quad .$$

Ist in dem betrachteten Raume S keine freie Elektrizität vorhanden (sondern bloß außerhalb), so ist ΔQ für all seine Punkte $= 0$ und daher auch

$$\int_\Omega ds \frac{\partial Q}{\partial N} = 0 \quad ,$$

$\frac{\partial Q}{\partial N}$ ist aber die Komponente der elektrischen Kraft nach der Normale der Fläche Ω. Die Größe $ds \frac{\partial Q}{\partial N}$ nennt man das Element der Kraftströmung und die Gleichung sagt also aus, daß die gesamte Kraftströmung, die durch die Oberfläche in einen solchen Raum hineingeht, gleich der aus ihm herausgehenden sein muß.

Sind dagegen in dem betrachteten Raume elektrisierte Punkte (stetig oder diskret) vorhanden, so ist für jeden dieser Punkte $\Delta Q = -4\pi\varrho$, also

$$\int_S d\tau \Delta Q = -4\pi \int_S \varrho d\tau = -4\pi M \quad ,$$

wo M die gesamte Menge der Elektrizität in dem Raume S ist und es folgt daraus

$$\int_\Omega ds \frac{\partial Q}{\partial N} = 4\pi M \quad .$$

Die gesamte Kraftströmung durch die Oberfläche (die Normale nach dem Innern gerechnet) ist $= 4\pi M$.

2) Falls P und Q Funktionen sind, die in dem ganzen betrachteten Raume den Gleichungen $\Delta P = 0$ und $\Delta Q = 0$ genügen, so ist für die Oberfläche dieses Raumes

(1) $$\int_\Omega \left(P \frac{\partial Q}{\partial N} - Q \frac{\partial P}{\partial N}\right) ds = 0 \quad .$$

Wir nehmen nun irgend einen festen Punkt abc in dem Raume S an und bezeichnen seine Entfernung von einem beliebigen andern Punkt dieses Raumes oder seiner Oberfläche (xyz) mit r, dann ist

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2} \quad .$$

Und nun nehmen wir für P den Wert $\frac{1}{r}$ an. Da an der Stelle abc der Wert von $\Delta\left(\frac{1}{r}\right)$ von Null verschieden ist, so können wir die Gleichung (1) nur anwenden, wenn wir den Punkt abc aus dem Raume S ausschließen. Das geschieht, indem wir um den Punkt abc eine Kugel K vom Radius R und der Oberfläche $\mathfrak{K}$ legen. Dann ist im Raume $S - K$ (wenn ein Element der Kugelfläche mit $d\mathfrak{K}$ bezeichnet wird)

$$\int_\mathfrak{K} \frac{d\mathfrak{K}}{r^2} Q + \int_\mathfrak{K} \frac{d\mathfrak{K}}{r} \frac{\partial Q}{\partial r} = \int_\Omega ds\, Q \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} - \int_\Omega \frac{ds}{r} \frac{\partial Q}{\partial N} \quad .$$

Das zweite Integral links verschwindet, wenn R unendlich klein wird, das erste gibt, wenn Q_{abc} den Wert von Q im Punkte abc bedeutet,

$$4\pi Q_{abc} \quad ,$$

sodaß die Gleichung wird

(2) $$Q_{abc} = \frac{1}{4\pi}\int_{\Omega} ds\, Q \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} - \frac{1}{4\pi}\int_{\Omega} \frac{ds}{r}\frac{\partial Q}{\partial N} \quad .$$

Daraus ergibt sich, daß man den Wert von Q in einem beliebigen Punkte abc des Raumes S berechnen kann, wenn man nur die Werte von Q und $\frac{\partial Q}{\partial N}$ an der Oberfläche dieses Raumes kennt.

3. Eine häufig verwertbare Folgerung aus dem GREENschen Satz ergibt sich, wenn man $P = Q$ setzt. Dann wird

$$\int_S d\tau \left[\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)^2\right] = -\int_{\Omega} P \frac{\partial P}{\partial N} ds \quad .$$

Aus dieser Formel folgt allgemein, daß, wenn für einen Teil der Oberfläche $P = 0$, für den übrigen Teil der Oberfläche $\frac{\partial P}{\partial N} = 0$ ist, daß dann P in dem ganzen Raume gleich Null sein muß.

Eine weitere Folgerung aus der Gleichung (2) ist folgende:

Es werde um den Punkt abc eine Kugel vom Radius R gelegt, welche ganz innerhalb des Raumes S liege und auf die Oberfläche $\mathfrak{K}$ dieser Kugel mögen die Oberflächenintegrale von (2) angewendet werden. Dann ist

$$Q_{abc} = \frac{1}{4\pi}\int_{\mathfrak{K}} ds\, Q \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} - \frac{1}{4\pi}\frac{1}{R}\int_{\mathfrak{K}} ds \frac{\partial Q}{\partial N} \quad .$$

Das letzte Integral ist gleich Null (nach Satz 1), im ersten ist

$$\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} = \frac{1}{R^2} \quad .$$

also wird

$$Q_{abc} = \frac{1}{4\pi R^2}\int_{\mathfrak{K}} ds\, Q \quad .$$

Der Ausdruck rechts vom Gleichheitszeichen stellt aber den Mittelwert von Q auf der Oberfläche der Kugel dar, sodaß der Satz folgt:

Der Wert von Q im Mittelpunkt einer Kugel ist gleich dem arithmetischen Mittel der Werte von Q an der Oberfläche dieser Kugel.

Daraus folgt, daß in dem ganzen Raum, in welchem $\Delta Q = 0$ ist, Q kein Maximum und kein Minimum haben kann, da es immer zwischen den Werten von Q auf der Oberfläche einer beliebigen Kugel liegen muß.

Alle diese Sätze finden in der Elektrostatik häufige Anwendung.[1]

III. Verteilung der Elektrizität auf Leitern.

Aus dem COULOMBschen Gesetz folgt, daß die elektrostatische Kraft ein Potential U hat, daß man daher das elektrische Feld sich durchzogen denken kann von lauter Flächen gleichen Potentials. Falls eine Elektrizitätsmenge im Gleichgewicht sein soll, so muß, wenn nur elektrische Kräfte auf sie wirken, das Potential an ihr einen konstanten Wert haben. Nun lassen sich die Leiter in

[1] Weitere allgemeine Folgerungen aus dem GREENschen Satze in bezug auf die Bestimmung von Potentialwerten findet man in CLAUSIUS, Die Potentialfunktion und das Potential. Leipzig 1879 und in dem angeführten Werke von KORN.

elektrischer Beziehung so auffassen, daß in ihnen sich die Elektrizität mit der größten Leichtigkeit verschiebt, also jeder auf sie wirkenden Kraft ohne weiteres folgt. Insbesondere also sind die körperlichen Moleküle nicht imstande, die Verschiebung der Elektrizität im Leiter aufzuhalten, wenn sie auch, wie die Erscheinungen der elektrischen Ströme beweisen, diesen Verschiebungen selbst einen gewissen Widerstand entgegensetzen. Bei einem Isolator dagegen scheint die Elektrizität mit den Molekülen fest verbunden zu sein. Daraus folgt, daß auf jedem Leiter im Falle des Gleichgewichts das Potential der Elektrizität konstant sein muß. Man nennt den Wert des Potentials auf einem Leiter häufig das Potentialniveau des Leiters. Daraus folgt ferner, daß im Innern eines Leiters keine freie Elektrizität vorhanden sein kann, daß vielmehr die gesamte Elektrizität auf der Oberfläche sich befinden muß. Denn da die Elektrizitäten im Leiter frei verschiebbar sind, so ziehen sich α) bei einem nicht influenzierten Leiter (wenn man die rohe Vorstellung beibehalten will) die ungleichnamigen Elektrizitäten an und neutralisieren sich, es bleibt also bloß die Elektrizität einer Art übrig, welche durch die gegenseitigen Abstoßungskräfte bis an die Oberfläche getrieben wird, wo sie durch die angrenzenden Isolatoren an der Weiterbewegung verhindert wird, β) bei einem influenzierten Leiter wird dieser Vorgang durch die Kräfte des influenzierenden Leiters noch befördert, nur daß dann eben beide Arten von Elektrizität auf dem Leiter sein können. Ist V das Potential an irgend einer Stelle eines elektrischen Feldes, das von einem elektrisierten Leiter herrührt, so ist also erstens im Leiter selbst $V = C$. Zweitens ist an jeder Stelle des Feldes die Kraft, die auf die Einheit der Elektrizität wirkt (die Intensität des Feldes) gleich $-\frac{\partial V}{\partial \nu}$, wo $\partial \nu$ ein Element der Kraftlinie an der betreffenden Stelle ist. Auf der Oberfläche selbst verteilt sich die Elektrizität im Falle des Gleichgewichts so, daß eben an jeder Stelle des Leiters das Potential konstant ist. Befindet sich auf einem Flächenstück $d\omega$ die Elektrizitätsmenge de, so nennt man $h = \frac{de}{d\omega}$ die Dichtigkeit der Elektrizität auf diesem Flächenstück und es ist nach der Lehre vom Oberflächenpotential (s. S. 17) für einen elektrisierten Leiter, dessen nach außen gerichtete Normale N_a und dessen nach innen gerichtete N_i ist

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi h \quad .$$

Bezeichnet man das Innere des Leiters als Raum 1, den Außenraum desselben als Raum 2 und zieht man immer die Normale, die dann mit n bezeichnet werden soll, von 1 nach 2, so ist

$$\frac{\partial V}{\partial n_2} - \frac{\partial V}{\partial n_1} = -4\pi h \quad .$$

Rührt V nur von dem Leiter her, so ist $\frac{\partial V}{\partial N_i} = 0$ $\left(\text{oder } \frac{\partial V}{\partial n_1} = 0\right)$.
Es ist daher auch die Intensität des elektrischen Feldes an dieser Stelle

$$F = -4\pi h \quad .$$

Die mechanische Kraft, die an dieser Stelle auf die vorhandene Elektrizität nach außen wirkt, ist, da die Elektrizitätsmenge $h\,d\omega$ ist

$$K = -2\pi h^2 d\omega \quad ,$$

also dem Quadrat der Dichtigkeit proportional. Sie ist nämlich gleich dem arithmetischen Mittel der auf die Einheit nach außen und innen wirkenden Kraft multipliziert mit der vorhandenen Elektrizitätsmenge[1]. Dies gilt stets, ob nun

[1] J. C. MAXWELL, Treatise on Electricity and Magnetisme 1. 79. 94.

ein Leiter nur mit Elektrizität einer Art geladen ist, oder mit beiden Arten. Es kann jedoch ein Leiter nur dann beide Arten von Elektrizität auf sich enthalten, wenn mindestens ein elektrisierter Körper — ein influenzierender — noch außer ihm vorhanden ist.

Je größer der Wert von $\frac{\partial V}{\partial N_a}$ an einem Leiter ist, um so größer ist die Dichtigkeit an dieser Stelle. Wenn nun ein Leiter in eine Spitze ausläuft, so läßt sich zeigen, daß dann h unendlich groß wird. Denn es werde die Spitze zuerst als ein dünner Draht von dem Umfang c betrachtet und es sei A die Elektrizitätsmenge auf der Längeneinheit des Drahtes. Dann ist $h = \frac{A}{c}$. Nimmt also der Umfang des Drahtes fortwährend ab, während seine Länge und seine Ladung nicht Null wird, so wird $h = \infty$.

Diese Eigenschaft der Spitzen zieht nun wichtige Folgerungen nach sich. Da die Dichtigkeit an einer Spitze theoretisch unendlich groß, in Wirklichkeit jedenfalls sehr groß ist, so ist auch die Kraft, welche an einer Spitze die Elektrizität nach außen zu treiben sucht, sehr groß. Da aber die Eigenschaft der Isolatoren, die Elektrizität nicht durch sich hindurchzulassen, keine absolute ist, sondern eine graduelle ist, so wird durch diese große Kraft an einer Spitze die Isolationsfähigkeit der meisten Isolatoren überwunden und daher strömt aus einer Spitze die Elektrizität in den umgebenden Isolator hinein. Man kann daher einem mit einer Spitze versehenen Leiter nur eine sehr geringe Ladung erteilen, da die Dichtigkeit an der Spitze bald so groß wird, daß alle neu hinzugeführte Elektrizität ausströmt. Befestigt man weiter eine Spitze an einem influenzierten Leiter und zwar an der Seite, wo die Influenzelektrizität zweiter Art entsteht, so strömt diese ohne weiteres aus, der Leiter bleibt mit der Influenzelektrizität erster Art geladen. Befestigt man die Spitze an der dem influenzierenden Körper zunächst liegenden Stelle, so strömt die Elektrizität erster Art aus, der Körper bleibt mit der Elektrizität zweiter Art, der gleichnamigen geladen. Zugleich aber findet an derjenigen Stelle des influenzierenden Körpers, welche der Spite gegenüberliegt, eine Anhäufung von Elektrizität statt, wegen der starken Influenz, es bildet sich also dort eine große Dichtigkeit derselben, und daher strömt auch von dem influenzierenden Körper die Elektrizität nach außen. Das Resultat ist also, daß der influenzierende Körper weniger Elektrizität enthält als früher, der influenzierte aber mit derselben Elektrizität geladen ist, wie dieser, nämlich mit der Influenzelektrizität zweiter Art. Dieses Resultat, das man immer erreicht, wenn man einem geladenen Körper einen andern mit einer Spitze versehenen nähert, sieht so aus, als ob die Spitze von dem influenzierenden Körper Elektrizität auf den influenzierten gesaugt hätte. Man bezeichnet deshalb auch diese Erscheinung als Saugwirkung der Spitzen und wendet sie an, wenn man influenzierte Körper mit derselben Elektrizität laden will, welche der influenzierende besitzt.

Die Bedingung, daß ein Leiter im elektrischen Gleichgewicht konstantes Potentialniveau haben muß, führt sofort zu der Lösung folgender Aufgaben der Elektrostatik:

1. Es ist ein Leiter von bestimmter Form gegeben, und es ist die gesamte Elektrizitätsmenge gegeben, mit der er geladen ist — es wird gefragt a) wie groß ist die Dichtigkeit an jedem Punkt der Oberfläche des Leiters, b) wie groß ist sein Potential?

2. Es ist ein neutraler und isolirter Leiter gegeben, der influenziert wird von einem gegebenen festen elektrischen System, es wird gefragt a) wie groß ist die Dichtigkeit der Elektrizität an jedem Punkte, b) wie groß ist das Potential des Leiters?

3. Es ist ein neutraler zur Erde abgeleiteter Körper gegeben und ein influenzierendes festes System — wie groß ist die Dichtigkeit und die influenzierte Elektrizitätsmenge des Leiters?

4. Es sind zwei oder mehr sich gegenseitig influenzierende Leiter gegeben, wie ist die Verteilung der Elektrizität auf ihnen und wie groß sind die Ladungen oder Potentiale der Leiter?

Die Lösung der ersten Aufgabe ist folgende:

Man hat eine Funktion V zu suchen, die überall der Gleichung $\Delta V = 0$ genügt, die im Unendlichen gleich Null wird und die am ganzen Leiter konstant ist. Dann ist der Wert dieser Constante das Potentialniveau und es ist

$$h = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial V}{\partial N_a} \quad ,$$

wobei $E = \int h\,d\omega$, $d\omega$ ein Element der gegebenen Fläche und das letzte Integral über die ganze Oberfläche auszudehnen ist.

Ist C der Wert des Potentialniveaus des Leiters, so nennt man $\varkappa = \frac{E}{C}$ die Kapazität des Leiters. Sie hängt nur von den Dimensionen des Leiters ab, nicht von der Ladung.

Die weiteren Aufgaben werden in ähnlicher Weise gelöst. Es sei U das Potential der gegebenen influenzierenden Kräfte. Es bildet sich dann auf dem Leiter eine elektrische Schicht S, deren variable Dichte h sei. Übt diese Schicht für sich das Potential V aus, so muß für jeden Punkt des Leiters

$$U + V = \text{konst.}$$

sein. Ferner muß für jeden Punkt der Oberfläche sein

$$h = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a}\right) \quad ,$$

aber es muß auch sein

$$0 = \frac{\partial U}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_i} \quad ,$$

also

$$h = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial N_a}(U + V) \quad .$$

Bezeichnen wir die Größe $V + U$ mit φ, so ist also

$$\sigma = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \varphi}{\partial N_a} \quad .$$

Für einen isolierten Leiter ist ferner die gesamte influenzierte Elektrizitätsmenge gleich Null, also

$$E = \int_O h\,d\omega = 0 \quad ,$$

wenn $d\omega$ ein Flächenelement der Oberfläche O ist. Ist der Leiter ein Hohlkörper, dessen beide Oberflächen, die innere O_i, die äußere O_a sein mögen, und befindet sich eine influenzierende Elektrizitätsmenge E im Innern des Hohlraumes, so ist zunächst

$$\int_{O_i}\frac{\partial \varphi}{\partial N_a}d\omega + \int_{O_a}\frac{\partial \varphi}{\partial N_a}d\omega = 0 \quad .$$

Nun folgt aber aus dem GREENschen Satz, daß, wenn im Innern eines Hohlraumes ein elektrisierter Körper mit der Elektrizitätsmenge E vorhanden ist, daß dann an der inneren Oberfläche eine Elektrizitätsmenge $-E$ entsteht. Denn es ist

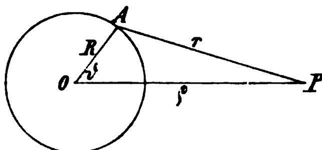
$$\int \Delta \varphi \, d\tau = + \int_{O_i} \frac{\partial \varphi}{\partial N_a} d\omega$$

oder

$$\int \varrho \, d\tau = E = - \int h_i \, d\omega \quad .$$

Daraus folgt, daß die äußere Oberfläche unseres isolierten Leiters die Elektrizitätsmenge $+E$ enthält. Nun kann man aber die äußere Oberfläche sich unendlich groß denken, wodurch ihr Potential gleich Null wird. Es bleibt daher im ganzen Innern $\varphi =$ konst., wo $\varphi = U + V$ und V nur von der Elektrisierung der inneren Oberfläche abhängt. Man kann daher auch die äußere Oberfläche zur Erde ableiten, ohne innen etwas zu ändern. Auf die Form des influenzierenden Körpers kommt es gar nicht an. Sein $+E$ induziert auf O_i die Elektrizitätsmenge $-E$ und es ist überall $V + U =$ konst. Bringt man also, um dies zu verifizieren, eine leitende Vollkugel, mit $+E$ geladen, in einen von zwei Halbkugeln gebildeten kugelförmigen Raum, so wird auf deren Innenseite $-E$ erzeugt, auch wenn man die Halbkugeln außen mit der Erde verbindet. Wenn das der Fall ist, so muß durch Herstellung einer leitenden Verbindung zwischen der Vollkugel (K) und der inneren Oberfläche (O_i) die Elektrizität von beiden sich vollständig ausgleichen, die innere Kugel muß ganz unelektrisch werden, wie stark sie auch elektrisiert war. Dieser wichtige Versuch wurde von CAVENDISH zuerst angestellt und von MAXWELL[1] wiederholt. Durch Prüfung an einem sehr empfindlichen Elektrometer zeigte sich die Kugel K nach dieser Operation als ganz unelektrisch.

Dieser Versuch ist ein indirekter, aber genauer Beweis für die Richtigkeit des COULOMBschen Gesetzes. Es läßt sich zeigen, daß nur, wenn die Kraft gleich $\frac{e e'}{r^2}$ ist, dieses Resultat folgt. Falls die Vollkugel K (mit E geladen) und die Hohlkugel konzentrisch sind, so muß sich die Elektrizität sowohl auf K wie auf O_i gleichmäßig verteilen. Wenn nun unser Resultat richtig ist, so muß auf O_i immer dieselbe Elektrizitätsmenge $-E$ in derselben Verteilung sein, wie klein auch die influenzierende Kugel K ist, falls sie nur mit $+E$ geladen und konzentrisch mit der Hohlkugel ist. Das Potential an jeder Stelle des Raumes ist $\varphi = U + V$. V bleibt aber ganz unverändert, wenn auch K kleiner gemacht wird. Daher folgt, daß das Potential U einer geladenen Kugel unabhängig von deren Radius R ist. Das gilt aber eben nur für das COULOMBsche Kraftgesetz.



Figur 5.

Denn es sei die Kraft zwischen zwei Elektrizitätsmengen e und e' in der Entfernung r gleich $e e' \varphi(r)$ und es sei $\psi(r) = e \int \varphi(r) \, dr$. Dann sind die Kraftkomponenten von e auf $e' = 1$

$$X = - \frac{\partial \psi}{\partial x} \qquad Y = - \frac{\partial \psi}{\partial y} \qquad Z = - \frac{\partial \psi}{\partial z} \quad ,$$

ψ ist also das Potential dieser Kraft. Wir berechnen das Potential einer Kugel K (Radius R), deren Oberfläche gleichmäßig mit der Gesamtelektrizitätsmenge E geladen sei, auf einem äußeren Punkt P in der Entfernung ϱ vom Kugelmittelpunkt (Figur 5). An einem Element $d\omega$ bei A befindet sich die Elektrizitätsmenge $e = \frac{E}{4\pi R^2} d\omega$ und das Potential der ganzen Kugel ist

$$U = \frac{E}{4\pi R^2} \int \psi(r) \, d\omega \quad .$$

[1] J. C. MAXWELL, Treatise on Electricity and Magnetisme 1. 79.

Ist ϑ der Winkel AOP, so ist

$$U = \frac{E}{4\pi}\int_0^{2\pi} \psi(r) \sin\vartheta \, d\vartheta \quad .$$

Da aber

$$r^2 = R^2 + \varrho^2 - 2R\varrho\cos\vartheta \quad ,$$

also

$$\sin\vartheta \, d\vartheta = \frac{r}{R\varrho} dr$$

ist, so ist

$$U = \frac{E}{4\pi R\varrho}\int_{\varrho-R}^{\varrho+R} \psi(r)\, r\, dr \quad .$$

Nun sei $\int \psi(r)\, r\, dr = g(r)$ gesetzt, so ist

$$U = \frac{E}{4\pi R\varrho}[g(\varrho + R) - g(\varrho - R)] \quad .$$

Dies soll unabhängig von R sein für jedes ϱ. Nun ist

$$g(\varrho + R) = g(\varrho) + \frac{dg}{d\varrho}R + \frac{1}{2}\frac{d^2g}{d\varrho^2}R^2 + \frac{1}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\varrho^3}R^3 + \ldots$$

$$g(\varrho - R) = g(\varrho) - \frac{dg}{d\varrho}R + \frac{1}{2}\frac{d^2g}{d\varrho^2}R^2 - \frac{1}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\varrho^3}R^3 + \ldots \quad ,$$

also

$$U = \frac{E}{4\pi R\varrho}\left[\frac{2\,dg}{d\varrho}R + \frac{2}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\varrho^3}R^3 + \ldots\right]$$

oder

$$U = \frac{E}{4\pi\varrho}\left[\frac{2\,dg}{d\varrho} + \frac{2}{2\cdot 3}\frac{d^3g}{d\varrho^3}R^2 + \frac{2}{2\cdot 3\cdot 4\cdot 5}\frac{d^5g}{d\varrho^5}R^4 + \ldots\right] \quad .$$

Damit dies von R unabhängig sei, muß

$$\frac{d^3g}{d\varrho^3} = 0 \qquad \frac{d^5g}{d\varrho^5} = 0$$

u. s. w. sein, also

$$\frac{d^2g}{d\varrho^2} = \text{konst.} = a \qquad \frac{dg}{d\varrho} = a\varrho + b \quad .$$

Da wir die Kugel beliebig klein nehmen können, so ist auch

$$\frac{dg}{dr} = r\cdot\psi(r) = ar + b \quad ,$$

also

$$\psi(r) = a + \frac{b}{r} \quad .$$

Das Potential ψ kann also bis auf eine Konstante nur von der Form $\frac{b}{r}$ sein, d. h. die Kraft $\varphi(r)$ kann nur von der Form $\frac{c}{r^2}$ sein. Das ist das Coulombsche Gesetz.

Die Verteilung der Elektrizität auf einem Leiter, der unter dem Einfluß von äußeren influenzierenden Kräften steht und entweder isoliert oder zur Erde abgeleitet ist, bestimmt sich stets aus folgenden Gleichungen. Es sei U das Potential

der äußeren, influenzierenden Kräfte, V das Potential der Schicht auf dem Leiter, es sei h die gesuchte Dichtigkeit, dann ist für den Leiter

$$U + \int \frac{h\, d\omega}{r} = C$$

$$V = \int \frac{h\, d\omega}{r}$$

$$\frac{\partial V}{\partial N_i} + \frac{\partial V}{\partial N_a} = -4\pi h \quad .$$

Im Falle der Isolierung des Leiters ist ferner

$$\int h\, d\omega = 0 \quad .$$

Im Falle, daß der Leiter zur Erde abgeleitet ist, ist

$$C = 0 \quad .$$

Im ersten Falle hat man C und h, im letzteren Falle h und $E = \int h\, d\omega$ zu suchen.

Die Kapazität einers Leiters ist stets gleich dem Verhältnis seiner Elektrizitätsmenge zu seinem Potential, vorausgesetzt, daß alle in der Nähe befindlichen Leiter auf dem Potential, Null, d. h. zur Erde abgeleitet sind.

Die Lösung dieser elektrostatischen Aufgaben läßt sich gewöhnlich nicht direkt so angreifen, daß die Oberfläche gegeben ist, für welche das Potential konstant sein soll und daß dann V gesucht wird. Vielmehr ist der Weg, der eingeschlagen wurde, ein umgekehrter. Man sucht Lösungen der Gleichung $\Delta V = 0$ und bestimmt dann diejenigen Flächen, auf welchen V konstant ist oder sonstige vorgeschriebene Werte hat. Diese Flächen geben im ersten Falle diejenigen Leiterflächen an, für welche das Problem der Elektrizitätsverteilung ohne influenzierende Kräfte, im zweiten Falle diejenigen, für welche das Problem der Elektrizitätsverteilung unter dem Einfluß influenzierender Kräfte zu lösen ist.

Man erhält passende Lösungen der Gleichung $\Delta V = 0$ zunächst durch Spezialisierung derselben, indem man eine oder zwei der Variablen als konstant ansieht, dann durch Umformung derselben in andere, krummlinige Koordinaten. Weitere Lösungen erhält man durch die Methode der elektrischen Bilder[1] und durch die Methode der konjugirten Funktionen.[2] Doch können diese Lösungen, die im allgemeinen mehr von mathematischem als von physikalischem Interesse sind, hier nur angeführt werden.

Eine große Anzahl von speziellen Aufgaben sind in MAXWELL, Treatise on Electricity, Bd. I, behandelt. Abgesehen von den einfachen Fällen der Kugeln und der ebenen, zylindrischen und kugelförmigen Kondensatoren, die im Text zum Teil angeführt sind, sind folgende Fälle von ihm behandelt:

1. Eine Kugel, influenziert von einem beliebigen äußeren System.
2. Nahezu kugelförmige Leiter.
3. Ein Leiter innerhalb einer Schale.
4. Zwei Kugeln.
5. Zweischalige Hyperboloïde.
6. Einschalige Hyperboloïde.
7. Ellipsoïde.
8. Zylindrische Flächen.
9. Confokale Paraboloïde.
10. Influenzierung einer unendlichen leitenden Ebene.
11. Gegenseitige Influenz zweier leitenden Ebenen.

---

[1] W. THOMSON, Cambridge and Dublin Math. Journal p. 215. 1848. — [2] H. HELMHOLTZ, Berliner Monatsberichte 1868; Ges. Abhandl. 1. 146.

12. Zwei sich schneidende Kugeln.
13. Drei orthogonale Kugeln.
14. Vier orthogonale Kugeln.
15. Zwei konzentrische Kugeln, von einem inneren System influenziert.
16. Zwei sich berührende Kugeln.
17. Kugelkalotte.
18. Verteilung der Elektrizität in der Nähe der Kante eines von zwei Ebenen begrenzten Leiters.
19. Die einseitig begrenzte unendliche Halbebene.
20. Kondensator aus drei Platten.
21. Eine Reihe paralleler Halbebenen.
22. Eine plane und eine gewellte Ebene.
23. Durchfurchte Flächen.
24. Eine halbe Ebene gegenüber einer ganzen Ebene.

Von den weiteren speziellen Arbeiten sind im folgenden die Titel zum Teil nach WIEDEMANN, Elektrizität, Bd. I, p. 90 angegeben.

F. KÖTTERITZSCH, Systeme von Rotationsflächen mit gemeinsamer Axe. SCHLÖMILCHS Zeitschrift **13.** 121. 1868; **14.** 290. 1869. — C. NEUMANN, Verteilung der Elektrizität auf einem Ringe. Halle 1864. — Derselbe, Verteilung der Elektrizität auf einer Kugelkalotte. Abh. Sächs. Ak. d. Wissensch. **12.** 363. 1886. — I. LIPSCHITZ, Verteilung auf einem kreisförmig begrenzten Kugelsegment. CRELLES Journ. **58.** 1861; s. auch MEHLER, Math. Ann. **18.** 469. 1895 und GOTH, Math. Ann. **4.** 245. 1871. — W. THOMSON, Verteilung auf einem Kugelsegment von 180°, 270°, 340° bezw. einer Scheibe. Repr. of Papers p. 178. London 1872. — WEICKERT, Aus dem Gebiete der Influenzelektrizität. Dissertation. Leipzig 1879. (Eine Reihe spezieller Aufgaben.) — KELLER, Verteilung zwischen Kugeln und geraden Linien oder Kurven, Nuov. Cim. (2) **13.** 155. 1875. Desgl. zwischen Ring und Kugel, ibid. (2) **12.** 79. 166. 1874.

Über die Elektrizitätsverteilung auf zwei Kugeln sind außer der oben angeführten Behandlung von MAXWELL zu sehen:

LOBECK, SCHLÖMILCHS Ztschr. **3.** 89. 1858. — PLANA, Mem. di Torino **7.** 1845; **16.** 57. 1860. — A. CAYLEY, Phil. Mag. (4) **18.** 119. 193. 1859; (5) **5.** 54. 1878. — G. KIRCHHOFF, CRELLES J. **59.** 89. 1861; WIED. Ann. **27.** 673. 1886. — P. VOLPICELLI, C. R **56.** 1158. 1863; Nuov. Cim. **18.** 385; **19.** 59. 77. 179. 351; **20.** 19. 121. 1864. — BOBYLEW, Math. Ann. **7.** 396. 1874. — E. MASCART, C. R. **98.** 222. 1884.

G. GREEN, Dichtigkeit an der Spitze von Kegeln. Essay on the application of mathematical Analysis to the theories of Electricity and Magnetism. Nottingham 1828. CRELLES J. **44.** 356. 1852. — PACI, Dreiaxiges Ellipsoid. Nuov. Cim. (2) **15.** 168. 1876. — E. BELTRAMI, Theorie des Potentials. Rend. Ist. Lomb. (2) **16.** 725. 1883; Mem. della Acc. di Bologna (4) **6.** 401. 1885. — G. R. DAHLANDER, Potential und Ladungskapazität bei einem System von mehreren Leitern. Öfvers. k. Vetensk. Ak. Förhandl. **39.** 9. 1882; **41.**5. 1884. — G. A. MAGGI, Elektrische Induktion auf Leitern, die von unendlichen Ebenen begrenzt sind. Acc. dei Lincei **9.** 188. 1882. — J. MOUTIER, Niveaufläche und Potential eines Rotationsellipsoids. Bull. Soc. Philomat. (7) **4.** 177. 1879; einer ellipsoidischen Schicht, ibid. p. 185. 1879. — H. PELLAT, Elektrische Schirme. Bull. Soc. Philomat. (7) **5.**130. 1881. — ZIMMERMANN, Verteilung der Elektrizität auf einer Rotationsfläche. Dissertation. Göttingen 1881. — C. NIVEN, Kapazität eines Leiters, der durch zwei in einem Winkel sich schneidende Kugelflächen begrenzt ist. Proc. Lond. Math. Soc. Nr. 167—169. p. 27. 1880. — E. E. BLAVIER, Kapazität und Widerstand des Raumes zwischen zwei parallelen Kreiszylindern. Ann. télegr. p. 1—48. 1882. — V. VOLTERRA, Potentialtheorie. Ann. della R. Scuola Normale. Sup. di Pisa **3.** 205. 1883. — J. G. WALLENTIN, Verhalten leitender und elektrischer Kugeln im homogenen elektrischen Felde. Wien 1884. 18 p. Beibl. **9.** 128. 1884. — R. BESSER, Elliptischer Zylinder, Ztschr. für Math. u. Phys. **30.** 257. 305. 1885; s. a. HÄNTZSCHEL, ibid. **31.** 54. 1885. — G. ROBIN, Geschlossene konvexe Oberfläche, C. R. **104.** 1834. 1887; **106.** 413. 1888. — A. ROSEN, Leitende und nichtleitende Kugeln. Beibl. **11.** 643. 1887. — H. O. WEND, Konzentrische Kugeln mit Influenz von äußerer Masse. Dissertation. Leipzig 1888. — E. RIEDEL, Verteilung auf der Reziprozitätsfläche eines Rotationsellipsoids. Jahresb. d. Nikolaigymn. in Leipzig 1891. — W. THOMSON, Elektrische Schirmwirkung durch Gitter, Netze und durchlochte Scheiben. Electrician **26.** 692. 694. 722. 1891. — BAUR, Fußpunktfläche einer Kugel. Programm d. Realgymn. Frankfurt a. M. 1892. — B. SELLENTHIN, Kreisscheibe und elliptische Leiter. Dissertation. Greifswald 1893. — ANDRADE, Sich schneidende Kugeln, C. R. **120.** 605. 1891. — H. M. MACDONALD, Sich schneidende Kugeln. Proc. Lond. Math. Soc. **26.** 156. 1895. — H. M. MACDONALD, Kreisförmige Scheiben, ibid. **26.** 257. 1893. —

E. BOGGIO LERA, Rend. Lincei (2) **7.** 385. 1891. — H. PELLAT, C. R. **119.** 675. 1894. — LEVI-CIVITA, Zylinder. Rend. Acc. dei Lincei (5) **4.** 332. 1895. — C. NIVEN, Sich schneidende Kugeln. Proc. Lond. Math. Soc. **28.** 205. 1897. — W. BOULGAKOFF, Eclairage él. **12.** 255. 402. 1897; **14.** 67. 1898. — N. STEKLOFF, C. R. **125.** 1626. 1897; **128.** 588. 1899; s. a. LIAPOUNOFF, Journ. de Math. (5) **4.** 241. 1898. — N. BOULGAKOFF, Journ. d. russ. phys. chem. Gesellschaft **29.** 131. 266. 1897; **30.** 1. 1898. — H. DÖRRIE, Ellipsoid. DRUDES Ann. **4.** 638 1901; s. H. JÄGER, DRUDES Ann. **5.** 240. 1901. — ARMANINI, Nuov. Cim. (4) **7.** 377. 1898. — SAKAI, Zwei excentrische Zylinder. Journ. Tokio Japan, p. 13. 1898. — E. NEUMANN, Drei Kugeln. CRELLES Journ. **120.** 66. 1899. Dissertation. Halle 1899. — J. B. POMEY, Parallele Zylinder. Eclair. él. **29.** 457. 1901.

Ferner sei die Literatur aus den letzten Jahren über die didaktische elementare Behandlung des Potentials und verwandter Gegenstände im Schulunterricht angeführt.

F. POSKE, Ztschr. f. phys. u. chem. Unter. **3.** 161. 1889. — P. SZYMANSKI, ibid. **4.** 11. 1890. — A. MILLER, Blätter für das bayr. Realschulwesen 1890; Beibl. **15.** 424. 1891. — L. PFAUNDLER, Ztschr. f. phys. u. chem. Unter. **4.** 18. 1890. — C. HOSSFELD, ibid. **4.** 249. — K. NOACK, ibid. **6.** 221. 1892. — J. CREMER, Programm d. Gymn. zu Cleve 1894. — H. KUHFAHL, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **12.** 191. 1899.

IV. Experimentelle Untersuchungen über die Verteilung der Elektrizität.

Die Gesetze der Elektrizitätsverteilung auf Leitern, die sich aus der Theorie auf Grundlage des COULOMBschen Gesetzes ergeben, sowie auch das COULOMBsche Gesetz selbst, sind in vielfacher Hinsicht auch experimentell geprüft worden. Im folgenden sind die hauptsächlichen experimentell festgestellten Tatsachen angegeben.

a) Das COULOMBsche Gesetz selbst wurde in allen seinen Teilen sorgfältig von COULOMB[1] selbst und von RIESS[2] gegrüft.

b) Daß im Innern eines elektrisierten Leiters keine freie Elektrizität vorhanden ist, wurde im kleinen von FRANKLIN[3], im großen von FARADAY[4] geprüft, der in einem großen elektrisierten Kasten selbst keine Spur von freier Elektrizität fand. Für diese Erscheinung gibt es eine Reihe von Demonstrationsversuchen.

1. Eine geladene leitende Kugel, mit zwei Halbkugeln bedeckt, erweist sich bei Abnahme derselben unelektrisch.[5]

2. Ein Käfig aus Drahtgaze auf einem Metallteller wird geladen. Innen angebrachte Markkugeln oder Goldblättchen divergieren nicht.[6]

3. Ein kugelförmiger Sack, an einem Metallringe befestigt, der abwechselnd eingestülpt werden kann, sodaß bald die eine, bald die andere Seite außen ist, erweist sich bei Elektrisierung stets nur außen elektrisch.[7]

c) Wird die Oberfläche eines geladenen Leiters verkleinert, so muß die Dichtigkeit der Elektrizität auf ihr wachsen, und ebenso auch ihre Kraftwirkungen nach außen. Umgekehrt, wenn die Oberfläche vergrößert wird. Folgende Experimente beweisen dieses.

1. FRANKLIN brachte in eine Metallkanne eine lange Kette hinein. Zog er sie heraus, daß sie die Kanne berührte, so vergrößerte er die Oberfläche, die Divergenz von Pendelkugeln nahm ab.[8]

---

[1] CH. COULOMB, Mém. de l'Acad. de Paris 1785. 572 ff. 1786. 69 ff. — [2] P. T. RIESS, Reibungselektrizität **1.** 93; s. auch EGEN, POGG. Ann. **5.** 294. 1825. — [3] B. FRANKLIN, Werke **1.** 186. 1780. — [4] M. FARADAY, Exp. Res. § 1173. 1837. Deutsche Ausgabe **1.** 330. — [5] CH. COULOMB, Mém. de l'Acad. de Paris 1788. p. 120; K. L. BAUER, WIED. Ann. **26.** 640. 1885; R. HEYDEN, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **2.** 78. 1889. — [6] W. HOLTZ, POGG. Ann. **157.** 322. 1876. Ähnlich MACH, CARLS Rep. **6.** 40. 1870. — [7] Der Versuch rührt von FARADAY her. — [8] B. FRANKLIN, Werke **1.** 186. 1780.

2. Das elektrische Rouleau, zusammenrollbares Goldpapier, zeigt dieselbe Erscheinung.[1]

3. Ein Kautschukballon, außen leitend gemacht und elektrisiert, gibt beim Aufblasen schwächere Divergenz von Pendelkugeln und umgekehrt.

d) Die Dichtigkeitsverteilung auf geladene Flächen wurde zuerst mittels eines Probescheibchens experimentell gemessen.[2] Ein kreisförmiges Blättchen aus Blattgold wird an einem gut isolierenden Schellackknopf befestigt, an die geladene Fläche angelegt und abgehoben. Die Messung der auf ihm vorhandenen Elektrizitätsmenge ist möglich, gibt aber kein sicheres Maß für die Dichtigkeit der geladenen Fläche an der Anlegestelle. Eine Kugel statt des Scheibchens ist schon sicherer.[3] Die gepaarten Prüfungskörper von Riess[4] geben auch nur bei großer Vorsicht brauchbare Resultate. Mittels der Probescheibchen wurde von Coulomb[5] die Dichtigkeit an verschiedenen Stellen einer Kreisscheibe, von Coulomb, Riess,[6] Matthiesen[7] dieselbe auch auf anders gestalteten Leitern gemessen.

Einfache Versuche zur Demonstration, daß die Dichtigkeit der Elektrizität an stärker gekrümmten Flächenstücken größer ist, als an weniger stark gekrümmten, hat Mach[8] angegeben.

e) Die Spitzenwirkung. Die Wirkung einer Spitze an einem geladenen oder einem influenzierten Leiter ist oben besprochen worden. Ebenso wie metallische Spitzen wirken auch Flammen.

f) Die elektrostatischen Kraftlinien kann man ähnlich wie die magnetischen Kraftlinien experimentell darstellen. Streut man auf eine Glasplatte Fasern aus Hanf von 2—3 mm Länge und setzt man auf die Glasplatte zwei mit einer Elektrisiermaschine verbundene ungleichnamige oder gleichnamige elektrische Pole (Elektroden), so ordnen sich die Fasern in der Richtung der Kraftlinien.[9] Nach Robertson[10] eignen sich Sägespäne, am besten aus Mahagoniholz, sehr gut dazu. Ferner kann man in ein Gefäß mit wasserfreiem Terpentinöl oder Benzol Kristalle aus schwefelsaurem Chinin oder Diamidophenol bringen. Diese bleiben an der Oberfläche und ordnen sich ebenfalls bei der Elektrisierung durch Elektroden in der Richtung der Kraftlinien an.[11] Auch feine Korkteile in Öl tun nach Wiedemann dasselbe.[12] Ricinusöl zieht sich zwischen den Kugeln einer Elektrisiermaschine in Fäden, die die Kraftlinien darstellen.[13] Auch durch photographische Platten lassen sich die Kraftlinien darstellen.[14]

g) Verhalten eines Flüssigkeitsstrahls gegen elektrisierte Körper. Läßt man einen Wasserstrahl aus einem Mundstück aufsteigen, sodaß derselbe in gewisser Höhe in feine Tröpfchen zerfällt, und nähert man dem Strahl einen elektrisierten Körper (geriebene Glas- oder Siegellackstange), so wird, wenn der elektrisierte Körper noch ziemlich schwach wirkt, also in 1—2 m Entfernung, die Tropfenbildung aufgehoben, der Strahl verengt sich und wirft keine Tropfen mehr. Bei größerer Annäherung des elektrisierten Körpers treten die Tropfen wieder auf.[15] Die Ursache ist, wie Beetz gezeigt hat, folgende. Der Strahl wird

[1] J. B. Biot, Traité de phys. **2.** 279. 1816. Nach G. Wiedemann (Electricität **1.** 65 Anm.) rührt die in deutschen Vorlesungen gebrauchte Anordnung dieses Versuchs von Magnus her. — [2] Ch Coulomb, Mém. de l'Acad. de Paris 1781. p. 425. — [3] Cl. Maxwell, Treatise **1.** 278. H. Beltrami, Nuov. Cim. (3) **2.** 215. 1877. — [4] P. T. Riess, Pogg. Ann. **71.** 366. 1847. — [5] Ch. Coulomb in Biot, Traité de physique **2.** 273—277. 1816 und Mém. de l'Acad. de Paris, p. 449. 1787. — [6] P. T. Riess, Reibungselektrizität **1.** 156. — [7] L. Matthiesen, Fortschr. d. Phys. p. 423. 1861. — [8] E. Mach, Carls Rep. **6.** 8. 1870. — [9] A. Perrin, Bull. de la Soc. intern. des Electrician **6.** 83. 1889; Beibl **13.** 521. 1889. Ähnlich W. Scharf, Ztschr. f. phys. u. chem. Unter. **14.** 164. 1901. — [10] D. Robertson, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22.** 361. 1898/99. — [11] Chapmann, Lum. él. **33.** 297. 1889; Beibl. **13.** 957. 1889. J. Weiler, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter **6.** 194. 1893. E. Boudréaux, C. R. **128.** 882. 1899. — [12] G. Wiedemann, Elektrizität **1.** 96. 1893. — [13] V. Boccara, Nuov. Cim. (4) **8.** 406. 1898. — [14] V. Schaffers, Les plaques sensibles 56 p. Paris, Hermann, 1900. — [15] A. Fuchs, Pogg. Ann. **102.** 633. 1856. E. Beetz, Pogg. Ann.

durch Influenz geladen, sodaß die Influenzelektrizität zweiter Art (die gleichnamige), die von dem Strahl fortgeführt wird, immer in das Bassin, bezw. zur Erde geht. Die Influenzelektrizität erster Art (die ungleichnamige) verbreitet sich über die Oberfläche des Strahls, sodaß, wenn er zerfällt, auch die Tropfen diese Ladung erhalten. Wird also eine geriebene Siegellackstange genähert, so sind die Tropfen positiv. Diese aber werden von den durch sie influenzierten inneren Teilen des Stammes angezogen, wodurch sich der Strahl kontrahiert. Ist die influenzierende Wirkung zu stark, so werden auch die inneren Teile des Stammes positiv und der Strahl zerstäubt stärker. Terpentinöl, als schlechter Leiter, gibt geringere Wirkung, ebenso Seifenlösung, weil diese die Tropfenbildung hemmt. Auch bei Quecksilber findet keine ordentliche Tropfenbildung statt, daher zerstäubt ein Strahl davon nach außen, ohne sich zu kontrahieren.

h) Im folgenden ist die neuere Literatur über elektrostatische Demonstrationsversuche, speziell auch im Schulunterricht, angeführt.

E. WIEDEMANN, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **4.** 196. 1891. — A. OBERBECK, ibid. **5.** 254. 1892. — TH. RELLIG, ibid. **6.** 82. 1892. — E. M. SCHNEIDER, Beibl. **18.** 361. 1891. — M. KOPPE, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unters. **6.** 77. 1893. — K. G. F. SCHMIDT, Ztschr. f. Naturw. **66.** 301. 1894. — F. BOHNERT, Progr. d. Realschule zu Hamburg 1894. — P. HARBORDT, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **8.** 368. 1896. — W. WEILER, ibid. **8.** 368. 1896. — CORNELY, ibid. **9.** 239. 1896. — OOSTING, ibid. **9.** 84. 1896. — FR. BUSCH, Natur und Offenbarung **42.** 1896. — F. C. G. MÜLLER, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **9.** 165. 1896. — H. WERNECKE, ibid. **10.** 191. 1897. — H. LOOSER, ibid. **11.** 234. 1898. — H. LOHMANN, ibid. **13.** 310. 1900. — J. KLEIBER, ibid. **14.** 33. 1901.

V. Arbeit und Energie im elektrischen Feld.

Nach der dynamischen Definition des Potentials (s. p. 10) ist das elektrostatische Potential eines Systems an einer bestimmten Stelle gleich derjenigen Arbeit, welche gegen die vorhandenen Kräfte geleistet werden muß, wenn man die Einheit der Elektrizitätsmenge von einer Stelle, wo das Potential als Null angenommen wird (der Erde) bis zu der betrachteten Stelle bringt.

Wird also die Elektrizitätsmenge δe von der Erde zu einer Stelle gebracht, wo das Potential V ist (ohne daß sich dieses Potential dabei ändert), so ist die dazu nötige Arbeit

$$\delta W = V \delta e \quad .$$

Daraus läßt sich die Arbeit berechnen, welche nötig ist, um ein System elektrisch zu laden.

Ist nämlich das Potential an einer Stelle P herrührend von einem System A gleich V_1, und herrührend von einem System B gleich V_2, so ist es, wenn beide Systeme wirken, gleich $V_1 + V_2$. Daraus folgt, daß, wenn alle Ladungen eines Systems $n$fach so groß werden, als sie waren, daß dann auch das Potential an einer Stelle P $n$fach so groß wird, als es war.

Nun denken wir uns ein System, aus Leitern und Isolatoren bestehend, dessen Teile die Ladungen $e_1, e_2 \ldots e_m$ zum Schluß haben und denken uns die Ladungen so bewerkstelligt, daß allen Körpern gleichmäßig Elektrizität zugeführt werde, d. h. daß zu einer bestimmten Zwischenzeit die Ladungen seien $n e_1$, $n e_2$, $n e_3 \ldots n e_m$, wobei n ein echter Bruch ist. Dann sind auch die Potentiale aller Punkte des Systems in diesem Moment $n V_1$, $n V_2 \ldots n V_m$, wenn V_1, $V_2 \ldots V_m$ die Endpotentiale sind.

Wir führen nun einen Punkt, z. B. dem $i$ten, der jetzt das Potential $n V_i$

144. 443. 1871. E. H. REITLINGER, Wien. Ber. **39.** 590. 1860. Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. **28.** 406. 1879. SHELFORD BIDWELL, Electrician **24.** 149. 1889 hat die früheren Versuche wiederholt.

hat, eine unendlich kleine Elektrizitätsmenge $e_i\,dn$ zu. Dazu müssen wir die Arbeit aufwenden

$$dW_i = V_i n e_i dn \quad .$$

Tun wir das Entsprechende mit allen Punkten, so ist die nötige Arbeit

$$dW = \sum V_i e_i n\,dn \quad .$$

Die vollständige Ladung des Systems erreichen wir, wenn wir n von Null bis 1 variieren lassen, es ist also

$$W = \sum V_i e_i \int_0^1 n\,dn = \tfrac{1}{2} \sum V_i e_i \quad .$$

Die Arbeit, welche nötig ist, um ein System so zu laden, daß seine einzelnen Punkte die Elektrizitätsmengen e_i und die Potentiale V_i haben, ist

$$W = \tfrac{1}{2} \sum e_i V_i \quad .$$

Diese Arbeit steckt dann als potentielle Energie in dem System. Besteht das System bloß aus n Leitern, sind deren Potentiale A_1, A_2 .. A_n und deren Ladungen E_1, E_2 ... E_n, so ist

$$W = \tfrac{1}{2}(A_1 E_1 + A_2 E_2 + \ldots A_n E_n) \quad .$$

Das Potential jedes Leiters hängt ab von den Ladungen aller Leiter und ist, wie aus dem obigen hervorgeht, eine lineare Funktion dieser Ladungen. Es ist also etwa

$$A_1 = p_{11} E_1 + p_{12} E_2 + p_{13} E_3 = \ldots = \sum p_{1i} E_i \quad .$$
$$A_2 = p_{21} E_1 + p_{22} E_2 + p_{23} E_3 = \ldots = \sum p_{2i} E_i \quad .$$
$$\vdots$$
$$A_n = p_{n1} E_1 + p_{n2} E_2 + p_{n3} E_3 = \ldots = \sum_i p_{ni} E_i \quad .$$

Die Koeffizienten p nennt MAXWELL[1] Potentialkoeffizienten. Es ist p_{rs} gleich dem Potential, welches der $r$te Leiter hat, wenn er sowohl wie alle anderen Leiter nicht elektrisiert sind, mit Ausnahme des Leiters s, der die Elektrizitätsmenge $E_s = 1$ enthält.

Durch einfache Betrachtungen ergibt sich, daß $p_{rs} = p_{sr}$ ist.

Indem man die obigen n linearen Gleichungen nach den E_i auflöst, erhält man

$$E_1 = q_{11} A_1 + q_{12} A_2 + q_{13} A_3 + \ldots q_{1n} A_n = \sum q_{1i} A_i$$
$$E_2 = q_{21} A_1 + q_{22} A_2 + q_{23} A_3 + \ldots q_{2n} A_n = \sum q_{2i} A_i$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$E_n = q_{n1} A_1 + q_{n2} A_2 + q_{n3} A_3 + \ldots q_{nn} A_4 = \sum q_{ni} A_i \quad .$$

Die Koeffizienten q_{rr}, mit gleichen Indices, bedeuten die Kapazitäten der betreffenden Leiter. Es ist die Kapazität q_{rr} gleich derjenige Elektrizitätsmenge, welche auf dem $r$ten Leiter vorhanden ist, wenn er selbst auf dem Potential 1 ist, während alle anderen Leiter auf dem Potential Null, d. h. zur Erde abgeleitet sind, oder es ist q_{rr} gleich dem Verhältnis der Ladung E_r zum Potential A_r unter diesen Bedingungen.

[1] C. MAXWELL, Treatise on Electricity and Magnetisme 2. edition 1. 87.

Die Kapazität eines Leiters hängt also ab von den sonst noch vorhandenen elektrischen Systemen. Spricht man von der Kapazität eines Leiters schlechtweg, ohne die Anwesenheit äußerer Systeme zu charakterisieren, so versteht man darunter die Kapazität, wenn kein anderer elektrisierter Körper in der Nähe ist.

Die Koeffizienten q_{rs} nennt man Induktionskoeffizienten. Es ist q_{rs} gleich der Ladung des $r$ten Leiters, wenn dieser selbst, sowie alle anderen Leiter des Systems zur Erde abgeleitet sind, mit Ausnahme des $s$ten Leiters, der auf dem Potential 1 ist.

Da die Kapazitäten wie die Induktionskoeffizienten jede gleich einer Elektrizitätsmenge E dividiert durch ein Potential V sind, da ferner das Produkt EV eine Arbeit W ergibt, so sind die Dimensionen von

$$[q_{rr}] = [q_{rs}] = \frac{E}{V} = \frac{E^2}{W} = \frac{M L^3 T^{-2}}{M L^2 T^{-2}} = L \quad .$$

Die Kapazitäten und Induktionskoeffizienten sind also von der Dimension einer Länge.

Von den vielen Sätzen, die über die Größen q_{rr}, q_{rs}, p_{rs} abzuleiten sind, und die in dem angeführten Werke von MAXWELL enthalten sind, ist einer besonders wichtig, nämlich:

Ein neu eingeführter abgeleiteter Leiter vergrößert die Kapazitäten und verkleinert die numerischen Beträge der Induktionskoeffizienten der schon vorhandenen Leiter.

Es soll also bewiesen werden, daß die Kapazität eines Leiters R vergrößert wird, wenn ein neuer Leiter in das System eingeführt wird, und daß seine Induktionskoeffizienten verkleinert werden.

Wir geben dem Leiter R ein Potential 1 und machen die Potentiale aller anderen Leiter gleich Null. Dann ist $E_r = q_{rr}$. Der neu eingeführte Leiter wird durch Influenz entgegengesetzt geladen, wie R, also negativ. Er induziert daher in allen Leitern positive Elektrizitätsmengen. Daher wird die Elektrizitätsmenge auf R größer, etwa $E_r + \varepsilon_r$ und daher seine Kapazität größer. Ferner aber befinden sich auf allen anderen, zur Erde abgeleiteten Leitern negative Elektrizitätsmengen. Diese werden also durch die neue Influenz numerisch verringert, und daher werden die Induktionskoeffizienten q_{rs} numerisch kleiner.

Weitere Literatur über die in diesem Abschnitt behandelten Gegenstände:

G. ADLER, Wien. Ber. (2) **98.** 47. 1889; (2) **99.** 61. 1891. W. GRINWIS, Versl. en Mededelingen Amsterdam (3) **5.** 349. 1899. G. ADLER, WIED. Ann. **46.** 500. 1892; Beibl. **14.** 133. 1891. J. POTIER, Journ. de phys. (3) **6.** 238. 1897. L'éclairage électrique **2.** 250. 1897.

VI. Theorie der elektrischen Ansammlungsapparate.

Einen Apparat, der aus zwei einander nahe gegenüberstehenden Leitern besteht, von denen der eine mit einer Elektrizitätsquelle, der andere mit der Erde verbunden wird, nennt man einen Ansammlungsapparat. Wendet man auf einen solchen den eben abgeleiteten Satz an, so findet man: Die Kapazität eines Leiters wird größer, wenn noch ein anderer zur Erde abgeleiteter Leiter in seiner Nähe ist. Verbindet man also einen alleinstehenden Leiter von der Kapazität $\varkappa$ mit einer Elektrizitätsquelle, die Elektrizität von bestimmtem Potential V gibt, z. B. mit einer Elektrisiermaschine (s. d.) oder einer elektrischen Batterie (s. d.), so erhält der Leiter eine Elektrizitätsmenge

$$E = \varkappa V \quad .$$

Mehr Elektrizität kann er nicht aufnehmen. Wird dagegen dem Leiter ein

anderer, abgeleiteter gegenübergestellt, so wird seine Kapazität größer, $\varkappa'$, und er faßt jetzt eine Elektrizitätsmenge

$$E' = \varkappa' V \quad .$$

Das Verhältnis $\frac{E'}{E} = \frac{\varkappa'}{\varkappa}$ nennt man die Verstärkungszahl des Ansammlungsapparates.

Von den beiden gegenüberstehenden Flächen bezeichnet man diejenige, welche geladen wird, als Kollektorfläche, die andere, welche zur Erde abgeleitet wird, als Kondensatorfläche. Die Kapazität des Kondensators ist das Verhältnis der auf der Kollektorfläche liegenden Elektrizitätsmenge E, dividiert durch ihr Potential A, falls das Potential der Kondensatorfläche B gleich Null gemacht wird, oder auch gleich E, dividiert durch die Potentialdifferenz der beiden Flächen $A—B$.

In wenigen Fällen läßt sich die Kapazität eines Ansammlungsapparates theoretisch berechnen.

a) Zwei parallele, unendlich ausgedehnte Ebenen.

Sind A und B die Potentialniveaus dieser beiden Ebenen, c ihr Abstand, die z-Achse senkrecht zu ihnen, so ist die Potentialgleichung hier

$$\frac{d^2 V}{d z^2} = 0 \quad ,$$

welche als Lösung ergibt:

$$V = A + (B - A)\frac{z}{c} \quad .$$

Daraus folgt die Dichtigkeit der Elektrizität auf der Platte mit dem Potential A

$$\sigma_1 = \frac{1}{4\pi}\frac{A - B}{c} \quad ,$$

auf der anderen Platte

$$\sigma_2 = -\frac{1}{4\pi}\frac{A - B}{c} \quad .$$

Auf einem Stück von der Größe S liegt also die Elektrizitätsmenge

$$E_1 = S\sigma_1 \quad , \qquad E_2 = S\sigma_2 \quad .$$

Daher ist die Kapazität dieses Flächenstückes S (wenn die andere Platte ihm gegenüber steht)

$$K = \frac{E_1}{A - B} = \frac{S}{4\pi c} \quad .$$

b) Zwei konzentrische Kugeln von den Radien a und b ($b > a$) und den Potentialen A und B.

Hier ist das Potential zwischen den Kugeln jedenfalls nur abhängig von dem Abstand vom Mittelpunkte r, genügt also der Gleichung

$$\frac{d^2 V}{d r^2} + \frac{2}{r}\frac{d V}{d r} = 0 \quad ,$$

woraus

$$V = C_1 + \frac{C_2}{r}$$

folgt.

Die Konstanten bestimmen sich durch

$$A = C_1 + \frac{C_2}{a}$$

$$B = C_1 + \frac{C_2}{b} \quad ,$$

also

$$V = \frac{A-B}{r} \frac{ab}{b-a} \quad .$$

Die Dichtigkeit σ_a an der Kugelfläche a ist

$$\sigma_a = \frac{A-B}{4\pi a^2} \frac{ab}{b-a} \quad .$$

Die Dichtigkeit σ_b an der anderen Kugelfläche ist

$$\sigma_b = \frac{B-A}{4\pi b^2} \frac{ab}{b-a} \quad .$$

Die gesamten Elektrizitätsmengen E_a und E_b auf den Kugelflächen sind daher

$$E_a = -E_b = \frac{ab}{b-a}(A-B) \quad .$$

Die Kapazität des Apparates erhalten wir, wenn wir $B=0$ setzen, als das Verhältnis $\frac{E_a}{A}$. Dieses ist

$$\varkappa = \frac{E_a}{A} = \frac{ab}{b-a} \quad .$$

Wäre die abgeleitete Kugelschale nicht in der Nähe, so wäre das Potential an der Kugeloberfläche

$$A = \frac{C}{a} \quad .$$

Die Dichtigkeit wäre

$$\sigma_1 = \frac{1}{4\pi} \frac{C}{a^2} = \frac{1}{4\pi} \frac{A}{a} \quad .$$

Die gesamte Elektrizitätsmenge wäre $E = 4\pi a^2 \sigma_1 = Aa$, also die Kapazität

$$\varkappa = \frac{E}{A} = a \quad .$$

Ist b sehr wenig größer als a, so ist ab nahezu gleich a^2, also gleich der Oberfläche S der Kugel $4\pi a^2$, dividiert durch 4π, während $b-a$ gleich dem Abstand der beiden Kugeln δ ist. So ist also auch hier

$$K = \frac{ab}{b-a} = \frac{S}{4\pi\delta} \quad .$$

c) Zwei unendlich lange koachsiale Zylinderflächen.

Die Radien beider Zylinder seien a und b ($b > a$). Ihre Potentialniveaus A und B.

Die Gleichung $\Delta V = 0$ wird hier

$$\frac{d^2 V}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = 0 \quad ,$$

welche für V, mit Berücksichtigung der Grenzbedingungen, den Wert gibt

$$V = \frac{A \log\frac{b}{r} + B \log\frac{r}{a}}{\log\frac{b}{a}} \quad .$$

Die Dichtigkeiten an beiden Flächen werden

$$\sigma_a = \frac{1}{4\pi} \frac{A-B}{a \log\frac{b}{a}} \quad , \quad \sigma_b = \frac{1}{4\pi} \frac{A-B}{b \log\frac{b}{a}} \quad .$$

Auf einem Stück von der Länge L sind daher die Elektrizitätmengen enthalten

$$E_a = -E_b = \frac{1}{2}\frac{A-B}{\log\frac{b}{a}}L \quad .$$

Setzt man $B = 0$, so gibt $\frac{E_a}{A}$ die Kapazität $\varkappa$ des inneren Zylinderstückes bei Gegenwart des äußeren, also ist

$$\varkappa = \frac{1}{2}\frac{L}{\log\frac{b}{a}} \quad .$$

Da $b - a$ gleich der Dicke δ des Zwischenraumes zwischen den beiden Zylindern ist, so ist bei kleinem δ

$$\log\frac{b}{a} = \log\left(1+\frac{\delta}{a}\right) = \frac{\delta}{a}$$

und da $2\pi a L$ die Fläche S des inneren Zylinders ist, so ist, wieder

$$\varkappa = \frac{S}{4\pi\delta} \quad .$$

d) Während die Verteilung der Elektrizität auf diesen Flächen leicht zu ermitteln war, ist es augenscheinlich, daß man bei praktisch ausführbaren Ansammlungsapparaten oder Kondensatoren kompliziertere Verhältnisse hat. Insbesondere hat ja jedes Metallstück, welches zu einer Kondensatorfläche benutzt wird, zwei Seiten und die obigen Formeln beziehen sich nur auf die einander gegenüberliegenden Seiten beider Platten. Aber wenigstens für den einen, wichtigen Fall des ebenen Kondensators hat KIRCHHOFF[1] die Rechnung streng durchführen können, wobei er also auch die Dicke der Platte berücksichtigt, während CLAUSIUS[2] die Lösung nur für verschwindend kleine Dicke gegeben hatte.

Das Resultat der KIRCHHOFFschen Rechnung ist folgendes. Es seien zwei kreisförmige Platten vom Radius R gegeben, $2a$ sei ihr Abstand, b die Dicke jeder Platte.

Die Platte 1 habe zunächst das Potential $V = 1$, die Platte 2 das Potential $V = -1$.

Dann ist die gesamte Elektrizitätsmenge auf der einen (E_1') und der anderen Platte (E_2')

$$E_1' = -E_2' = \frac{R^2}{4a} + \frac{R}{2\pi}\left(\log\frac{4\pi(2a+b)R}{e a^2} + \frac{b}{2a}\log\frac{2a+b}{b}\right) \quad .$$

Hierin ist e die Basis der natürlichen Logarithmen. Hat dagegen die Platte 1 das Potential 1 und die Platte 2 auch das Potential $+1$, so sind die Elektrizitätsmengen auf ihnen

$$E_1'' = E_2'' = \frac{R}{\pi} \quad .$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt das allgemeine Resultat: Wenn die Platte 1 das Potential A, die Platte 2 das Potential B hat, so ist

$$E_1 = \frac{A-B}{2}\left[\frac{R^2}{4a} + \frac{R}{2\pi}\left(\log\frac{4\pi(2a+b)R}{e a^2} + \frac{b}{2a}\log\frac{2a+b}{b}\right)\right]\frac{A+B}{2}\frac{R}{\pi} \quad ,$$

$$E_2 = \frac{B-A}{2}\left[\frac{R^2}{4a} + \frac{R}{2\pi}\left(\log\frac{4\pi(2a+b)R}{e a^2} + \frac{b}{2a}\log\frac{2a+b}{b}\right)\right]\frac{A+B}{2}\frac{R}{\pi} \quad .$$

[1] G. KIRCHHOFF, Berl. Monatsbericht 1877. Ges. Abh. p. 101. — [2] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. 86. 161. 1852.

Daraus ergibt sich die Kapazität $\varkappa$ des Kondensators, wenn man $B = 0$ setzt, als

$$\varkappa = \frac{E}{A} = \frac{R^2}{8a} + \frac{R}{4\pi}\left[2 + \log\frac{4\pi(2a+b)R}{ea^2} + \frac{b}{2a}\log\frac{2a+b}{b}\right] \quad .$$

In derselben Abhandlung bestimmte KIRCHHOFF auch die Elektrizitätsverteilung auf einem THOMSONschen Schutzringkondensator. Derselbe besteht aus einer metallischen zylindrischen Büchse, deren horizontaler Boden (von der Dicke b) aus zwei Teilen besteht, einem inneren kreisförmigen Stück, welches die Kollektorplatte heißt und einem äußeren Kreisring. Der Zwischenraum zwischen beiden sei $2c$, und es sei $R - c$ der Radius der Kollektorplatte. Im kleinen Abstand a von der Kollektorplatte, unterhalb des Bodens, befindet sich eine Metallplatte von gleicher Größe. Diese sei auf dem Potential Null, während die Kollektorplatte und die ganze Büchse auf dem Potential 1 sei. Wenn dann der Zwischenraum $2c$ als sehr klein gegen b angesehen werden kann, dann ist die Elektrizitätsmenge auf der Kollektorplatte (das ist hier zugleich die Kapazität $\varkappa$ des Kondensators) durch folgende Größen bestimmt.

Es sei

$$\frac{c}{a} = \operatorname{tang}\beta_0$$

und

$$2\left(1 + \frac{\beta_0}{\operatorname{tang}\beta_0} + \frac{b}{c}\,\frac{\pi}{2}\right) = -\log q$$

gesetzt, dann ist

$$\varkappa = \frac{R^2}{4a} - \frac{R}{\pi}\left(\beta_0\operatorname{tang}\beta_0 + \log\cos\beta_0 + 4q\sin^2\beta_0\right) \quad .$$

Eine andere Formel für diesen Schutzringkondensator hat MAXWELL[1] abgeleitet. Haben a und c dieselbe Bedeutung, bedeutet aber R' den Radius der Kollektorplatte, so ist nach MAXWELL

$$\varkappa = \frac{R'^2}{4a} + \frac{1}{4}\,\frac{Rc}{a+\alpha}\left(1 + \frac{c}{2R}\right) \quad .$$

$$\alpha = \frac{c}{\pi}\log 2 \quad .$$

Beide Formeln stimmen gut mit den Beobachtungen überein, wie HIMSTEDT zeigte.[2]

Eine Reihe weiterer interessanter Aufgaben aus diesem Gebiet hat MAXWELL[3] bearbeitet.

Falls der Ansammlungsapparat aus zwei nahezu parallelen, sehr nahe beieinander liegenden leitenden Flächen besteht, wie es gewöhnlich der Fall ist, so lassen sich die elektrischen Verhältnisse leicht annähernd verfolgen[4]. Wir legen eine Normale zu den beiden Flächen, welche diese in den Punkten P_1 und P_2 treffen und nehmen diese Normale zur z-Achse. Es seien V_1 und V_2 die Potentiale der beiden Flächen und c ihr Abstand. Das Potential an irgend einer Stelle der Normalen zwischen beiden Flächen im Abstand δz von P_1 ist dann

$$V = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 \delta z + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}\right)\delta z^2 + \ldots$$

Dies auf den Punkt P_2 ($\delta z = c$) angewendet, gibt

$$V_2 = V_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 c + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2 V}{d z_2}\right) c^2 + \ldots$$

[1] J. C. MAXWELL, Elektrizität und Magnetismus. Deutsche Übers. 1. 320. — [2] F. HIMSTEDT, WIED. Ann. 35. 126. 1888; 36. 759. 1889. — [3] J. C. MAXWELL, l. c. 1. 293 bis 330. — [4] C. CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie 2. 39. 1879.

Dagegen ist an einem Punkte auf der Fläche 1 mit den unendlich kleinen Koordinaten (von P_1 aus gerechnet) dx und dz das Potential gleich V_1, also

$$0 = \left(\frac{dV}{dx}\right)_1 dx + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 dz + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}\right) dx^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial y}\right)^2 dz^2 + \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} dx dz .$$

Ist nun R_1 der Krümmungsradius der Fläche in der xz-Ebene, so ist

$$dz = \pm \tfrac{1}{2} R_1 dx^2 \quad ,$$

also

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_1 dx + \frac{1}{2}\left[\left(\frac{d^2 V}{dx^2}\right)_1 \mp \frac{1}{R_1}\left(\frac{dV}{dz}\right)_1\right] dx^2 + \ldots = 0 \quad .$$

Da dies für jedes dx gilt, so folgt

$$\left(\frac{dV}{dx}\right)_1 = 0 \qquad \left(\frac{d^2 V}{dx^2}\right)_1 = \pm \frac{1}{R_1}\left(\frac{dV}{dz}\right)_1 \quad .$$

Ebenso ergibt sich, wenn R_2 der Krümmungsradius in der yz-Ebene ist

$$\left(\frac{dV}{dy}\right)_1 = 0 \qquad \left(\frac{d^2 V}{dy^2}\right)_1 = \pm \frac{1}{R_2}\left(\frac{dV}{dy}\right)_1 \quad .$$

Da nun $\Delta V = 0$ sein muß, so ist

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -\left(\pm \frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)\frac{dV}{dz} \quad .$$

Die Summe $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ ist unabhängig von der Wahl der x- und y-Koordinaten.

Da nun $\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 = -4\pi\sigma_1$ ist, so ergibt sich, wenn man bei den Gliedern erster Ordnung von $\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)$ stehen bleibt:

$$V_2 - V_1 = -4\pi\sigma_1 c\left[1 + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)\right] \quad ,$$

also

$$\sigma_1 = \frac{V_1 - V_2}{4\pi c}\left[1 + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)\right] \quad .$$

Ist also die Fläche 2 zur Erde abgeleitet, d. h. $V_2 = 0$, so ist

$$\sigma_1 = \frac{V_1}{4\pi c}\left[1 + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right)\right] \quad .$$

Auf einem Flächenelement $d\omega$ liegt die Elektrizitätsmenge $\sigma_1 d\omega$, auf der ganzen Fläche S, also

$$E_1 = \frac{V_1}{4\pi c}\left[S + \frac{c}{2}\int_\Omega \left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right) d\omega\right] \quad .$$

Daher ist die Kapazität des Ansammlungsapparates

$$\varkappa_1 = \frac{1}{4\pi c}\left[S + \frac{c}{2}\int_\Omega \left(\frac{1}{R_1} \pm \frac{1}{R_2}\right) d\omega\right] \quad .$$

Die Kapazität ist also wieder dem Abstand der beiden Flächen umgekehrt proportional.

VII. Elektrische Ansammlungsapparate. Akkumulatoren und Kondensatoren.

Praktisch hat man Ansammlungsapparate in verschiedenfacher Weise ausgeführt. Die Franklinsche Tafel[1] besteht aus einer Glasplatte, die an beiden Seiten mit Stanniol bis auf einen zollbreiten Rand beklebt ist. Die Stanniolplatten sind die beiden leitenden Flächen, man nennt sie die Belegungen, das Glas ist der isolierende Zwischenraum. Statt der Glasplatten nimmt man auch dünne Glimmerplatten.[2] Die Leydener Flasche (Figur 6) besteht aus einem Glase, welches außen und innen mit Stanniol belegt ist. Sie ist also nur eine zylindrisch gebogene Franklinsche Tafel. Die beiden Belegungen werden als die äußere und innere unterschieden. Die äußere wird



Figur 6.



Figur 7.

gewöhnlich zur Erde abgeleitet, die innere ist mit einem Metallstab verbunden, der in der Mitte der Flasche steht und oben einen Knopf trägt, durch den er geladen wird. Man kann auf einer solchen Flasche oder Tafel, die man mit dem Konduktor einer Elektrisiermaschine verbindet, viel größere Mengen von Elektrizität anhäufen, als wenn die äußere Belegung nicht vorhanden wäre. Die angesammelte Elektrizitätsmenge, also auch die Dichtigkeit der Elektrizität, ist der Dicke der Zwischenschicht umgekehrt, der Größe der Oberfläche direkt proportional.[3] Um große Oberflächen zu haben, ordnet man häufig eine Anzahl von Leydener Flaschen so an, daß alle äußeren Belegungen zusammen verbunden und zur Erde abgeleitet sind und alle inneren Belegungen, etwa die Kugeln der Metallstäbe, ebenfalls verbunden sind. Dann ist die geladene Gesamtoberfläche die Summe der Flächen der inneren Belegungen. Ein solches System von Leydener Flaschen nennt man eine Batterie. Um ein Maß für die Ladung einer solchen Batterie zu haben, bedient man sich gewöhnlich der Laneschen Maßflasche (Figur 7).[4] Diese besteht selbst aus einer Leydener Flasche von ziemlich großer Oberfläche (1400 cm^2), deren innere Belegung wieder in einen Stiel mit Kugel ansläuft,

[1] B. Franklin, Sämtliche Werke **1.** 48. Dresden 1786. — [2] J. Nicholson, Gilb. Ann. **23.** 274. 1801. — [3] Eine Leydener Flasche von variabler Oberfläche, also variabler Kapazität, gibt V. Boys, Phil. Mag. (5) **7.** 108. 1879 an. — [4] Die angegebene Konstruktion rührt von P. T. Riess her, Pogg. Ann. **40.** 324. 1837.

während die äußere Belegung durch einen Draht mit einer andern Kugel verbunden ist, die in der Höhe der ersten steht und durch einen Schlitten dieser meßbar genähert werden kann. Der Schlitten wird von einer Glassäule getragen, ist also isoliert. Man verbindet nun von der zu messenden Batterie die äußere Belegung mit der inneren Kugel der Maßflasche. Die auf der Batterie enthaltene Elektrizitätsmenge ist proportional der gleichnamigen in die innere Belegung der Maßflasche gehenden. Diese erzeugt durch Influenz in der äußeren Belegung der Maßflasche die entgegengesetzte Elektrizität und die beiden Elektrizitäten gleichen sich durch Funken aus, die zwischen den Kugeln überspringen. Die Zahl dieser Funken während der Ladung der Batterie (bei konstantem Abstand der Kugeln) ist proportional der zugeführten Elektrizitätsmenge.[1]

Statt eine Reihe von Leydener Flaschen so zu verbinden, daß je die inneren und die äußeren Belegungen vereinigt sind, kann man sie auch so anordnen, daß die äußere Belegung der ersten Flasche mit der inneren der zweiten, die äußere der zweiten mit der inneren der dritten u. s. w. verbunden ist. Die innere Belegung der ersten Flasche wird dann mit der Elektrizitätsquelle, die äußere der letzten mit der Erde verbunden. Eine so angeordnete Batterie nennt man eine Kaskadenbatterie. Eine bestimmte Elektrizitätsmenge, welche man dabei der Batterie zuführt, erhält hierbei bei n Flaschen nahezu n mal so große Potentialdifferenz, wie bei einer.

Man kann auch eine Reihe von Flaschen abwechselnd in gewöhnlicher Weise und in Kaskadenart schalten; das entspricht dem Parallel- und Hintereinanderschalten von Elementen.[2]

Um zu untersuchen, unter welchen Umständen die gewöhnliche und wann die Kaskadenschaltung vorteilhaft ist, berechnen wir die Energie, die in einem System von Leydener Flaschen aufgehäuft, welche aus je n parallel verbundenen Batterien besteht, von welchen m hintereinander, also kaskadenweise geschaltet sind. Die Gesamtzahl aller Flaschen ist also $N = m n$. Wir vernachlässigen die unvollkommene Influenz, welche dadurch entsteht, daß die Flaschen nicht kugelförmig sind und vernachlässigen auch die Kapazität der Verbindungsdrähte. Die Kapazität jeder Flasche sei $\varkappa$.

Die erste Batterie von n Flaschen werde mit einer Quelle vom Potential φ_1 in Verbindung gesetzt und zwar mit ihrer inneren Belegung. Dann erhält die innere Belegung das Potential φ_1, die äußere und damit zugleich die innere des zweiten Systems ein Potential φ_2 und es ist die gesamte Elektrizitätsmenge auf den inneren Belegungen der ersten Batterie

$$e_1 = n \varkappa (\varphi_1 - \varphi_2) \quad .$$

Entsprechend sind die Potentiale auf dem zweiten, dritten u. s. w. System

	2.	3.	4. . . .	m
innen	φ_2	φ_3	. . .	φ_m
außen	φ_3	φ_4	. . .	φ_{m+1}

Wir nehmen an, daß die äußere Belegung des letzten Systems zur Erde abgeleitet ist, sodaß $\varphi_{m+1} = 0$ ist. Die Elektrizitätsmengen auf den einzelnen Systemen sind also

$$e_1 = n \varkappa (\varphi_1 - \varphi_2) \quad , \qquad e_2 = n \varkappa (\varphi_2 - \varphi_3) \quad , \qquad e_{m-1} = n \varkappa (\varphi_{n-1} - \varphi_m) \quad ,$$

$$e_m = n \varkappa \varphi_m \quad .$$

Die gesamte aufgespeicherte Elektrizitätsmenge ist also

$$E = e_1 + e_2 + \ldots \qquad e_m = n \varkappa \varphi_1 \quad .$$

[1] Prüfung der Richtigkeit der Angaben der LANEschen Maßflasche s. P. T. RIESS, POGG. Ann. **40**. 326. 1837. — [2] W. HOLTZ, POGG. Ann. **155**. 639. 1875. G. PLANTÉ, C. R. **85**. 794. 1877.

Sie ist also in dem ganzen System nicht größer als die in dem ersten Teilsystem von n Flaschen aufgespeichert, wenn deren äußere Belegung direkt zur Erde abgeleitet wäre. Die gesamte aufgespeicherte Energie ist

$$W = \tfrac{1}{2} \sum e_i \varphi_i \quad ,$$
$$= \tfrac{1}{2} n \varkappa \varphi_1^2 = \tfrac{1}{2} n \varkappa \frac{E^2}{n^2 \varkappa^2} = \tfrac{1}{2} \frac{E^2}{n \varkappa} \quad .$$

Ist also $N = n m$ die Gesamtzahl aller Flaschen, so stellt sich die gesamte aufgespeicherte Energie in folgenden zwei Formen dar:

$$W = \tfrac{1}{2} \frac{N}{m} \varkappa \varphi_1^2 = \frac{1}{2 \varkappa N} m E^2 \quad .$$

Daraus folgt zweierlei. Ist das Potential der ladenden Quelle gegeben, welches zugleich das Potential der ersten inneren Belegung φ_1 ist, und soll die Energie W einen möglichst großen Wert haben, so muß m den kleinsten möglichen Wert, nämlich Eins haben. Die N Kondensatoren müssen also alle parallel geschaltet

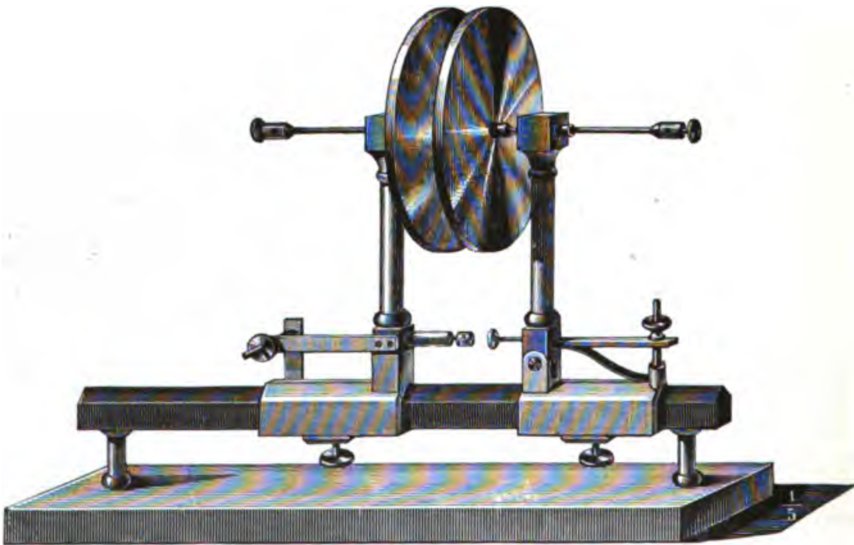


Fig. 8.

werden. Ist dagegen die gesamte Elektrizitätsmenge E gegeben, welche der Batterie zugeführt werden soll, so muß, damit die Energie W den größten Wert hat, auch m den größten möglichen Wert haben. Dieser ist aber, da $N = m n$ gegeben ist, dann vorhanden, wenn $n = 1$, also $m = N$ ist, d. h. die Batterie muß dann kaskadenweise so geschaltet werden, daß in jeder Reihe nur ein Element vorhanden ist.

Die Ansammlungsapparate, die zur Aufnahme größerer Elektrizitätsmengen dienen, erleiden bei ruhigem Stehen fortwährend Verluste an Elektrizität. Bei einer Leydener Flasche rührt der größte Teil dieses Verlustes von hygroskopischer Feuchtigkeit auf den unbelegten Teilen des Glases her, in welchen sich die Elektrizitäten ausgleichen. Deshalb werden diese unbelegten Teile häufig mit Lack überzogen.[1]

---

[1] Neuere Literatur über Leydener Flaschen: G. LEONHARDT, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **2**. 298. 1889. L. DOPERÉ, Lum. él. **49**. 134. 1893. S. T. MORELAND, Phys. Review **1**. 460. 1894. J. LORI, Lum. él. **51**. 589. 1894. A. LEDUC, L'éclair. él. **16**. 361. 1898.

Eine andere Form der Ansammlungsapparate sind die Kondensatoren, welche weniger zur Aufbewahrung von Elektrizitätsmenge als zur Messung derselben dienen. Sie bestehen in der einfachsten Form aus zwei, gewöhnlich kreisrunden Metallplatten, welche einander parallel gestellt sind und zwischen sich eine dünne Luftschicht haben. Der Abstand der Platten ist regulierbar. Figur 8 zeigt einen viel benutzten Kondensator von Kohlrausch. Statt der Luft kann auch ein anderer Isolator den Zwischenraum ausfüllen. Die eine Platte, welche man Kollektorplatte nennt, wird mit einem elektrischen Körper verbunden, die andere Platte, die Kondensatorplatte, kann zur Erde abgeleite werden oder auch ganz entfernt werden. Der Vorgang in einem Kondensator ist derselbe, wie bei einer Leydener Flasche. Durch die Anwesenheit der Kondensatorplatte wird die Kapazität der Kollektorplatte vergrößert, es kann also auf sie von einer Elektrizitätsquelle mehr Elektrizität übergehen, als wenn sie allein wäre. Verbindet man also die Kollektorplatte mit einem Elektroskop, z. B. dem Goldblattelektroskop, so kann man auf sie so viel Elektrizität bringen, daß sie nach Entfernung der Kondensatorplatte imstande ist, die Goldplättchen zu deutlicher Divergenz zu bringen, was die Ladung der Platte allein, ohne Kondensierung, nicht vermocht hätte. Je näher die Platten aneinander stehen, desto wirksamer ist der Kondensator.



Figur 9.

Die Kapazität eines Kondensators (allgemein eines Akkumulators) hängt aber nicht allein ab von der Form und Anordnung der leitenden Flächen, sondern auch noch von der Natur des isolierenden Zwischenmediums. Sie ist eine andere, wenn Luft, wenn Glas, wenn Paraffin oder dergl. zwischen den Platten sich befindet. Schon Cavendish hatte 1773 dieses gefunden und sogar diese Erscheinungen der Messung unterworfen. Aber erst Faraday untersuchte ohne von Cavendishs Versuchen Kenntnis zu haben, diese Erscheinungen weiter. Er fand die Kapazität eines Kondensators fast nicht geändert, wenn er statt der Luft andere Gase in den Zwischenraum brachte, aber wesentlich geändert und zwar vergrößert, wenn er Schellack, Schwefel, Glas oder dergl. an Stelle der Luft anwendete.

Es geht daraus hervor, daß die Isolatoren nicht nur die Funktion erfüllen, die leitenden Körper zu trennen, sondern daß sie auch selbst einen Einfluß auf die Verteilung der Elektrizität haben. Deswegen bezeichnete Faraday die Isolatoren in diesem Sinne als Dielektrika und nennt das Verhältnis der Kapazität eines Akkumulators, wenn ein bestimmtes Dielektrikum im Zwischenraum vorhanden war, zu der Kapazität desselben Akkumulators, wenn Luft im Zwischenraum sich befand, die spezifische induktive Kapazität des Dielektrikums. Jetzt bezeichnet man diese Zahl als die Dielektrizitätskonstante der Substanz. Die Luft hat also die Dielektrizitätskonstante 1, da die Zahlen für alle anderen Substanzen auf Luft bezogen sind. (Weiteres s. Dielektrische Eigenschaften der Körper.)

Die Kondensatoren werden jetzt zu Meßzwecken vielfach benutzt und werden zu dem Zweck handlich in Kästen so angeordnet, daß sie nach dem Prinzip der Gewichtssätze und Widerstände sich zu Kondensatoren von gewisser Größe, die sich dekadisch ergänzen, additiv zusammengefügt werden. Die Größen der Kondensatoren werden dabei nach elektromagnetischem Maß gemessen und in Farads ausgedrückt. 1 Farad ist gleich dem 10^{-9}-fachen der elektromagnetischen C.G.S.-Einheit, während die elektromagnetische C.G.S.-Einheit der Kapazität $= 9 \cdot 10^{20}$ der elektro-

statischen Einheit ist. Also ist 1 Farad $= 9\cdot 10^{11}$ elektrostatische C.G.S.-Einheiten und 1 Mikrofarad ($= 10^{-6}$ Farad) ist $= 9\cdot 10^{5}$ elektrostatische Einheiten der Kapazität. Das Mikrofarad hat eine für Experimente passende Größe. Diese Kondensatoren[1] werden zum Teil so hergestellt, daß Glimmerscheiben auf beiden Seiten versilbert werden, oder so, daß Stanniolbelegungen durch paraffiniertes Papier getrennt werden. Figur 9 zeigt einen solchen Kondensatorkasten von SIEMENS & HALSKE. Über die Messung von Kapazitäten s. Elektrostatische Messungen.[2]

VIII. Entladung der Elektrizität.[3]

Wenn man zwei Leiter mit den entgegengesetzten Elektrizitäten ladet und sie durch einen Draht (Leiter) miteinander verbindet, so gleichen sich die entgegengesetzten Elektrizitäten durch den Draht aus und das ganze System behält diejenige Elektrizität, welche im Überschuß vorhanden war. Enthielten beide Konduktoren gleiche Elektrizitätsmengen, so sind sie nach der Verbindung unelektrisch (neutral). Diesen Vorgang nennt man Entladung der Elektrizität. Wird den zwei verbundenen Leitern fortwährend Elektrizität zugeführt von einer Elektrizitätsquelle, dem einen positive, dem andern negative, z. B. von dem positiven und negativen Konduktor einer Elektrisirmaschine oder von einem galvanischen Element, so gleichen sich die Elektrizitäten fortwährend durch den Draht aus, es fließt wie man sagt, ein elektrischer Strom durch den Draht.

Diese Entladung tritt jedoch immer schon dann ein, wenn auch noch eine kleine Luftstrecke zwischen dem ableitenden Draht und dem Konduktor sich befindet, nicht erst, wenn der Draht den Konduktor berührt. Es springt zwischen dem Draht und dem Konduktor ein Funke über. Dieser Funke entsteht dadurch, daß in dem genäherten Draht durch Influenz die entgegengesetzte Elektrizität erzeugt wird, daß deren Dichtigkeit und zugleich die Dichtigkeit der Elektrizität auf dem Leiter an den einander nächsten Stellen sehr groß wird und daß daher auch die Kraft, welche die Elektrizität von dem Leiter nach außen treibt, so groß wird, daß sie den Widerstand des Isolators (Luft) überwindet. Man nennt diese Entladung Funkenentladung, die Entfernung, in welcher der Funke überspringt, Schlagweite. Durch Untersuchungen der Schlagweite von geladenen Leydener Flaschen fand RIESS,[4] daß unter sonst gleichen Umständen die Schlagweite dem Potential der inneren Belegung proportional ist. Doch findet diese Proportionalität nur bis zu gewissen Grenzen statt. Zur experimentellen Untersuchung dieser Verhältnisse bedient man sich des Funkenmikrometers. Zwei Kugeln, von denen die eine mikrometrisch durch einen Schlitten verschiebbar ist, stehen auf Glasfüßen einander gegenüber und werden jede mit einer der Belegungen eines Kondensators oder Akkumulators verbunden. Die bewegliche Kugel wird von der festen so weit entfernt, bis gerade ein Funke überspringt. Eine spezielle Anordnung des Funkenmikrometers ist die oben be-

---

[1] S. die Preislisten von SIEMENS & HALSKE in Berlin, EDELMANN in München u. a. — [2] Über eine Leydener Luftbatterie als Normalkondensator s. Lord KELVIN Lum. él. **45**. 139. 1892. Siehe auch Ztschr. f. Instrumentenkunde **21**. 111. 1901. Über Kondensatoren mit Glimmer, Seide, Paraffin u. a. Stoffen und über Kondensatoren von veränderlicher Kapazität s. E. BOUTY, C. R. **110**. 846. 1890. H. PREECE, Electrician **29**. 430. 1892. L. LOMBARDI, Mem. Acc. di Torino (2) **44**. 70. 1894. A. KLEINER, Verh. Schweiz. Naturf. Schaffhausen 1894. p. 60. Arch. de Genève (4) **2**. 527. 1897. A. TOBLER, Elektrot. Ztschr. **20**. 639. 1899. L. J. BRIGGS, Phys. Review **11**. 14. 1900. G. ERCOLINI, Nuov. Cim. (4) **12**. 279. 1900. Über die Kapazität bei mehrphasigen Spannungen C. E. GUYE, C. R. **130**. 711. 1890. — [3] Obwohl die Entladung der Elektrizität nicht in das Gebiet der Elektrostatik gehört, sollen doch hier des Zusammenhanges wegen diejenigen Erscheinungen kurz angeführt werden, welche bei den elektrostatischen Apparaten (Flaschen, Kondensatoren) auftreten. Eine ausführliche Behandlung derselben ist in dem Abschnitt „Durchgang der Elektrizität durch Gase" enthalten. — [4] P. T. RIESS, Reibungselektrizität **1**. § 330 ff. u. 393.

handelte LANEsche Maßflasche. Da die Schlagweite dem Potential der inneren Belegung caeteris paribus proportional ist, so kann man aus der Schlagweite auch das Potential finden. Indes wird ein Akkumulator oder eine Batterie durch eine Entladung in der Schlagweite nicht vollkommen unelektrisch. Wenn man ein Funkenmikrometer auf die Schlagweite einstellt und die Batterie entladet und dann die Kugeln des Mikrometers weiter zusammenschiebt, so erhält man bei einer viel kleineren Schlagweite noch eine Entladung, und dann oft noch eine dritte bei noch kleinerer Entfernung. Die gesamte Entladung der Batterie setzt sich also aus einer Reihe von Partialentladungen zusammen. Nach der Entladung bleibt in der Batterie ein gewisser Rückstand von Elektrizität übrig, der erst durch eine neue Entladung zum Teil entfernt wird (s. den Aufsatz Eigenschaften der Dielektrika). Aber auch jede einzelne Entladung geht nicht momentan vor sich, sondern dauert eine gewisse Zeit, die vom dem Widerstand des Schließungsbogens abhängt. Dies wurde von WHEATSTONE[1] und FEDDERSEN[2] auch quantitativ nachgewiesen, indem sie die Länge des Funkenstreifens in einem

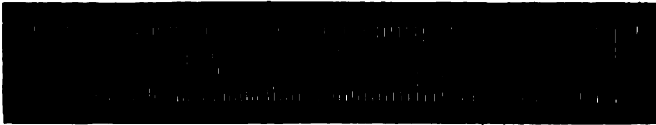


Fig. 10.

rotierenden Spiegel maßen, in welchem der Entladungsfunke sich spiegelte. Dauert nämlich der Entladungsfunke t sec und macht der Spiegel in einer Sekunde n Umdrehungen, also in t sec $t\,n$ Umdrehungen, so ist die Länge der Funkenlinie $\alpha = 2\,t\,n\;360^0$, also ist die Dauer des Funkens

$$t = \frac{\alpha}{720\,n} \quad .$$

FEDDERSEN ordnete die Versuche später zweckmäßig so an, daß er durch einen rotierenden Hohlspiegel ein reelles Bild des Entladungsfunkens erzeugte, welches er auf einer matten Glastafel auffing. Aus der Breite dieses Bildes und der Umdrehungsgeschwindigkeit des Spiegels berechnete er die Dauer des Entladungsfunkens. Er fand so, daß die Dauer der Entladung zunahm mit dem Widerstand des Schließungsbogens, ferner mit der Größe der Batterie und endlich mit der Schlagweite. Als Schließungsbogen verwendete er Säulen von verdünnter Schwefelsäure. Aber wenn man von sehr großem Widerstand aus allmählich abwärts geht zu geringeren Widerständen, so nimmt die Dauer der Entladung zuerst ab bis zu einem bestimmten Grenzwiderstand und nimmt dann wieder stark zu, sodaß sie bei einem kurzen metallischen Bogen von sehr geringem Widerstand am größten wird. Daraus schloß FEDDERsen, daß die Art und Weise der Entladung bei großem und bei geringem Widerstand des Schließungsbogens wesentlich verschieden sei. Bei großem Widerstand besteht die ganze Entladung aus einer Reihe von partiellen, intermittierenden Entladungen, die dadurch zustande kommen, daß die Dichtigkeit auf dem Schließungsdraht bei der Entladungsstelle durch Zufuhr von Elektrizität aus der inneren Belegung immer so groß wird, daß eben eine Ausgleichung stattfindet. Daß diese Entladung in der Tat intermittierend ist, konnte FEDDERSEN dadurch nachweisen, daß er durch einen rasch rotierenden Spiegel das Bild des Funkens auflöste in eine Reihe von hellen Streifen, deren jeder einem Partialfunken entspricht. Eines dieser Bilder zeigt Figur 10. Dagegen bei kleinem Widerstand ist die Ent-

[1] CH. WHEATSTONE, POGG. Ann. **34.** 464. 1835. — [2] W. FEDDERSEN, POGG. Ann. **103. 108. 112. 113. 116.**

ladung nach FEDDERSEN eine oszillatorische. Es bewegt sich dabei die Elektrizität im Schließungsdraht erst nach der einen Richtung, dann nach der andern Richtung, wodurch die Batterie abwechselnd entgegengesetzt geladen wird. Es werden dadurch eine Anzahl entgegengesetzter Ladungen und Entladungen eintreten, deren Menge um so geringer wird, je größer der Widerstand des Schließungsbogens ist, bis bei einem bestimmten Widerstand, dem Grenzwiderstand, keine solche Oszillation mehr stattfindet. Das Funkenbild bei der oszillatorischen Entladung im rotierenden Spiegel war ein anderes als bei der gewöhnlichen Entladung (s. Figur 11). Es zeigten sich eine Reihe heller Streifen, durch dunkle Zwischenräume getrennt, wobei aber die Breite der Streifen viel kleiner war, als die bei der gewöhnlichen Entladung. Wurde der Widerstand vergrößert, so nahm zuerst die Anzahl der Streifen ab bei unveränderter Breite, bis ein einziger Streifen entstand, dessen Breite dann bei größerem Widerstand zunahm. Diese Verhältnisse zeigt folgende Tabelle[1], in welcher die Widerstände als Länge eines 1 mm dicken Fadens von verdünnter Schwefelsäure angegeben sind.



Fig. 11.

Gesamtwiderstand der Leitung		1 Flasche.
7 mm	zirka	6 Streifen, je 3—4 mm breit,
9 mm	zirka	5 Streifen,
16 mm		3 Streifen,
19 mm		4 Streifen,
26 mm		2 zuweilen 3 Streifen,
35 mm		2 Streifen (wenigstens),
45 mm		2 Streifen,
49 mm		1 Streifen von gegen 4 mm Breite, meist Andeutung des zweiten,
58 mm		1 Streifen 3—4 mm breit mit scharf begrenzten Enden,
63 mm		1 Streifen mit meist scharf begrenzten Enden.
68 mm		1 Streifen, das Ende wesentlich lichtschwächer, Breite scheint größer,
72 mm		1 Streifen, schon 4—5 mm breit,
77 mm		1 Streifen, 5—6 mm breit,
91 mm		1 Streifen, 5—7 mm breit mit verlaufendem Ende,
105 mm		Die kontinuierliche Entladung ist zu 6—10 mm ausgedehnt,
1000 mm	(ungef.)	Die kontinuierliche Entladung ist zu 30—50 mm ausgedehnt.

	2 Flaschen.
14 mm	3 Streifen,
25 mm	2 Streifen, der letzte schon bedeutend lichtschwächer,
36 mm	1 Streifen, zuweilen Andeutung des zweiten,
41 mm	1 Streifen, stets allein, ca. 3 mm breit. Dauer 0.00002 Sekunden,
48 mm	1 Streifen, scheint schon breiter als vorher,
71 mm	1 Streifen, 5—6 mm breit.

Diese und weitere Tabellen ergeben deutlich den Unterschied der Entladung unter und über dem Grenzwiderstand. Der Grenzwiderstand ergab sich durch diese Versuche zugleich als abhängig von der Anzahl der Flaschen. Es war

Flaschenzahl	Grenzwiderstand
1	57 mm
2	41 mm
4	25 mm
8	18 mm
16	14 mm

[1] W. FEDDERSEN, POGG. Ann **113**. 461. 1861.

Bezeichnet s die Kapazität der Flaschen (ihrer Oberfläche proportional gesetzt), w den Grenzwiderstand und a eine Konstante, so lassen sich diese Zahlen darstellen durch

$$w = \frac{a}{\sqrt{s}} \quad .$$

Das Eintreten einer solchen oszillatorischen Entladung ist von THOMSON[1] und KIRCHHOFF[2] theoretisch abgeleitet worden. KIRCHHOFF nimmt in seiner Entwicklung an, daß das Potential der vorhandenen freien Elektrizität in jedem der beiden Körpern, zwischen denen der Funke übergeht, denselben Wert behält, solange die Entladung dauert. Ferner nimmt er an, daß zwischen den Elektrizitätsmengen und den Potentialen der beiden Belegungen der Flasche in jedem Augenblick während der Entladung dieselben Beziehungen bestehen, wie im Gleichgewicht. Drittens wird angenommen, daß im Schließungsbogen in allen Teilen dieselbe Stromstärke herrsche. Aus diesen Annahmen folgt, wenn i die Stromstärke, w den Widerstand des Schließungsbogens, β die Kapazität der Flasche, P das Selbstpotential des Schließungsbogens, c die kritische Geschwindigkeit und Q die Elektrizitätsmenge auf der äußeren oder inneren Belegung der Flasche bedeutet, daß für Q die Differentialgleichung gilt (t = Zeit)

$$\frac{8}{c^2} P \frac{d^2 Q}{d t^2} + w \frac{d Q}{d t} + \frac{4}{\beta} Q = 0 \quad .$$

Die Lösung derselben ist

$$Q = e^{-h t}\left(A \cos \frac{t}{T} \pi + B \sin \frac{t}{T} \pi\right) \quad ,$$

worin A und B zwei willkürliche Konstanten sind und h und T die Bedeutung haben

$$h = \frac{w c^2}{16 P} \quad ,$$

$$T = \frac{\pi \sqrt{2 \beta P}}{c \sqrt{1 - \frac{w^2 c^2 \beta}{128 P}}} \quad .$$

Wenn T reell ist, so ist die Entladung eine oszillatorische und T ist die Dauer einer einfachen Oszillation.

Die Anwendung dieser Formel auf FEDDERSENS Versuche zeigt, daß bei diesen $\frac{w^2 c^2 \beta}{128 P}$ sehr klein gegen 1 ist, sodaß dann wird

$$T = \frac{\pi \sqrt{2 \beta P}}{c} \quad .$$

Die Oszillationsdauer ist unabhängig von der Größe der Ladung (Q), unabhängig vom Widerstand des Schließungsbogens (w), ferner ist sie proportional der Wurzel aus β, d. i. der Kapazität bezw. der Oberfläche der Batterie. Alles dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von FEDDERSEN. Dagegen ist die berechnete Oszillationsdauer nur etwa halb so groß, wie die beobachtete.

Die alternierende Entladung einer Flasche bewirkt, daß nach jeder Oszillation die Flasche die entgegengesetzte Ladung bekommt. Dies ist von v. OETTINGEN[3] experimentell nachgewiesen worden, indem er in den Schließungsbogen ein Galvanometer einschaltete, dessen Ausschlag das Vorhandensein negativer Ladungen in einer vorher positiv geladenen, dann oszillierend entladenen Flasche angab.

---

[1] W. THOMSON, Phil. Mag. (4) 5. 393. 1855. — [2] G. KIRCHHOFF, Ges. Abhandl. 168; POGG. Ann. 121. 551. 1867. — [3] A. v. OETTINGEN, POGG. Ann. 115. 513. 1862.

Neuere Arbeiten über oszillierende Entladung von Kondensatoren sind folgende:

W. ROBB, Phil. Mag. **34.** 389. 1892. — H. TALLQVIST, WIED. Ann. **60.** 248. 1897. — U. SEILER, WIED. Ann. **61.** 30. 1897. — A. SUNDELL u. H. TALLQVIST, DRUDES Ann. **4.** 72. 1901. — L. MANDELSTAMM, DRUDES Ann. **8.** 123. 1902.

Die Wirkungen einer elektrischen Entladung im Schließungsbogen und in dessen Umgebung sind vielfach untersucht worden. Sie sind genau dieselben, welche jeder galvanische Strom besitzt, nur daß sie quantitativ andere Verhältnisse zeigen. Manchmal auftretende scheinbare Anomalien erklären sich durch die Oszillationen der Entladung.

Der Schließungsbogen wird durch die Entladung erwärmt, was von RIESS am deutlichsten mit dem Luftthermometer nachgewiesen wurde. Die Energie der Ladung auf beiden Belegungen einer Flasche, die die Potentiale A und B und die Elektrizitätsmengen Q_a und Q_b enthalten, ist ja

$$\tfrac{1}{2}(AQ_a + BQ_b) \quad .$$

Da $Q_b = -Q_a = Q$ ist, so ist diese Energie auch $\tfrac{1}{2}Q(A-B)$. Wird die Flasche ganz entladen, so muß sich diese Energie in Wärme umsetzen. Wenn J das mechanische Wärmeäquivalent ist, so ist die durch die Entladung erzeugte Wärmemenge

$$\Theta = \frac{1}{2J}Q(A-B) \quad .$$

Wenn, wie gewöhnlich, die äußere Belegung zur Erde abgeleitet ist, ist $B = 0$ und wenn die Kapazität der Flasche mit $\varkappa$ bezeichnet wird, sodaß $Q = \varkappa A$ ist, so ist

$$\Theta = \frac{1}{2J}QA = \frac{1}{2J}\frac{Q^2}{\varkappa}{}^{1} \quad .$$

Diese Formel hat RIESS[2] experimentell bestätigt gefunden. Weitere Literatur über die Wärmewirkung der Batterieentladung ist folgende:

P. SNOW, P. HARRIES, Phil. Trans. **157.** 18. 1827. — P. T. RIESS, POGG. Ann. **40.** 335. 1837; **43.** 49. 1838; **80.** 316. 1852; **91.** 355. 1854. Reibungselektrizität **1.** u. **2.** — P. VORSSELMANN DE HEER, POGG. Ann. **48.** 298. 1839. — K. W. KNOCHENHAUER, Wien. Ber. **39.** 701. 1860; (2) **43.** 27. 1861; (2) **44.** 259. 1861. — TH. SCHWEDOFF, POGG. Ann. **135.** 418 u. 495. 1868. — E. VILLARI, Accad. dei Lincei **7.** 297. 1883. — M. BLAVIER, Journ. de Phys. (1) **4.** 161. 1875. — H. W. DOVE, POGG. Ann. **72.** 406. 1847. — R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **86.** 337. 1852.

Die mechanischen Wirkungen der Batterieentladung sind zum Teil, wegen der hohen Potentiale, sehr heftige. Die Drähte, durch welche die Entladung geht, erhalten Einbuchtungen und zerreißen dann[3] oder sie zerstäuben an mehreren Stellen und färben Papier, auf welchem sie liegen, bei Luftzutritt mit der Farbe der Metalloxyde, ohne Luftzutritt mit der Farbe des Metalls des Drahtes selbst.[4] Blattgoldstreifen zwischen Glasplatten zerstäuben durch den Entladungsschlag so, daß das Glas fast vergoldet wird.[5] Strahlige Verästelungen, die sich dabei und bei dem vorhergehenden Versuch zeigen, sind noch nicht genügend aufgeklärt, vielleicht durch die Oszillationen hervorgebracht.

Ebenso hat der Entladungsstrom chemische Wirkungen, die jedoch auch wegen der geringen Elektrizitätsmengen, die selbst in großen Batterien enthalten sind, nur schwer zu konstatieren sind. WOLLASTON und FARADAY haben eine

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, Erhaltung der Kraft, p. 43. Ges. Abhandl. **1.** 45. — [2] P. T. RIESS, POGG. Ann. **43.** 47. 1838. — [3] P. T. RIESS, l. c. E. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. **71.** 44. 1839. G. MELSENS, Congrès des Electriciens, Paris 1881. p. 177. — [4] GUYTON, MORVAUX, GILB. Ann. **32.** 52. 1809. A. v. OBERMAYR, Wien. Ber. (2) **100.** 451. 1891. — K. ROSENBERG, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **13.** 29. 1900. — [5] A. BARAT, Journ. de Phys. **6.** 20. 1877.

Reihe solcher elektrolytischer Prozesse angegeben (s. Elektrolyse und Gasentladungen).

Magnetische Wirkungen auf eine Magnetnadel sind ebenfalls nur bei feinen Instrumenten zu konstatieren, weil die Stromstärke im Entladungsstrom sehr klein ist. Man benutzt zweckmäßig astatische Nadeln. Die magnetischen Wirkungen der Entladung benutzt man zur Messung der Kapazitäten von Kondensatoren durch das ballistische Galvanometer (s. „Elektrostatische Messungen").

Daß Eisenkörper durch den Entladungsstrom zuweilen nicht in der Richtung magnetisiert werden, wie es nach der AMPEREschen Regel geschehen soll, beruht auf der oszillatorischen Natur der Entladung.

Die elektrische Entladung durch Luft und andere Gase ist stets verbunden mit einer Lichterscheinung. Es springt ein elektrischer Funke über zwischen den beiden Körpern, zwischen welchen die Entladung vor sich geht. Dieser Funke ist um so stärker und heller, das knallende Geräusch, das ihn begleitet, um so kräftiger, je größer die entladene Elektrizitätsmenge ist. Bei geringer Schlagweite ist der Funke geradlinig, bei größerer wird er zickzackförmig und verästelt sich. Im letzteren Falle erscheint der Funke auch nicht mehr weiß, sondern bläulich oder rötlich gefärbt, je nach der Natur der Metalle, zwischen denen er überspringt und je nach der Natur des Gases, in welchem er sich bildet. Daraus läßt sich schließen, daß der Funke nur entsteht durch die Erwärmung der Teilchen der Konduktoren und der Luft. Über die im Entladungsfunken entwickelte Wärme liegen eine Reihe unten zitierter Arbeiten vor.[1] Es werden bei jeder Entladung Teilchen von der Oberfläche der Konduktoren mitgerissen und diese sowie die Luft kommen zum Glühen. Eine andere Lichtwirkung findet statt beim Ausströmen der Elektrizität aus einem geladenen Leiter. Die Ausströmungsstelle — an der die Dichtigkeit der Elektrizität am größten ist — zeigt sich in einem bläulichen Licht, welches büschelförmig gebildet ist und deshalb elektrisches Büschellicht heißt. Endlich bildet sich an Spitzen, aus denen die Elektrizität ausströmt, ein leuchtender (im Dunklen sichtbarer) Punkt, das sogenannte Spitzenlicht oder Glimmlicht. Das Glimmlicht ist ein Büschellicht, das aber deswegen auf einen Punkt reduziert ist, weil durch die Ausströmung an der Spitze die Luftteilchen selbst elektrisiert werden, sich gegenseitig abstoßen und so von der Spitze aus ein Wind fortgeht, wodurch dem Büschellicht die nötigen materiellen Träger entzogen werden. Dieser elektrische Wind, der die Hauptursache der Ausströmung ist, läßt sich sowohl fühlen, als auch sichtbar machen, indem man ein mit vier im Kreis stehenden Spitzen versehenes Rädchen drehbar auf eine Achse setzt. Infolge des Windes dreht sich das Rädchen, das elektrische Flugrad in entgegengesetzter Richtung, d. h. von der Spitze fort. Ausführliches über diese Verhältnisse s. im Abschnitt Durchgang der Elektrizität durch Gase.

Wenn die Entladungen nicht durch Luft oder andere Gase, sondern durch feste Isolatoren, wie Glas oder Harze, stattfinden, so bringen sie einerseits mechanische Wirkungen im Innern derselben hervor, andererseits beeinflussen sie die Oberfläche derselben. Bei hinlänglich großem Potentialunterschied kann die Entladung durch feste Körper hindurchgehen, indem diese durchschlagen werden. Kartenblätter werden leicht durchbohrt,[2] aber auch Glasplatten, Hartgummi, Schwefel, Siegellack werden durchbohrt, wobei sich entweder ein einzelnes kleines

---

[1] J. C. POGGENDORFF, Pogg. Ann. **94**. 632. 1855. A PAALZOW, Pogg. Ann. **127**. 126. 1866. W. ROLLMANN, Pogg. Ann. **134**. 605. 1868. J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. Edinb. 7. 699. 1872. G. WIEDEMANN, Pogg. Ann. **158**. 35. 1876. A. NACCARI und M. BELLATI, Beibl. **2**. 720. 1878. A. NACCARI, Beibl. **6**. 599. 1882. E. VILLARI, Beibl. **3**. 713; **4**. 404 u. 407; **5**. 460; **6**. 699; **7**. 782. MUGNA, Beibl. **6**. 953. W. KAUFMANN, Wied. Ann. **10**. 653. 1897. — [2] Messungen über die zum Durchschlagen von festen Körpern bei bestimmter Dichte nötige Spannung (sogenannte dielektrische Stärke) sind zuletzt von GRAY, Phys. Review. **7**. 199. 1898. G. BAUR, Electrician **47**. 758. 1901 angestellt.

Loch oder eine Reihe von röhrenförmigen Rissen bildet. Bei durchschlagenen Kartenblättern sieht man, daß der Rand auf beiden Seiten des Loches aufgeworfen ist, woraus man schließen wollte, daß die Entladung von innen aus stattfindet; indes ist dieser Schluß nicht zwingend. Ein interessanter hierhergehöriger Versuch, der LULLINsche Versuch,[1] ist folgender. Setzt man die beiden Enden des Drahtes, durch den die Entladung geht, auf die beiden Seiten eines Kartenblattes, aber nicht direkt untereinander, sondern um 10—15 mm voneinander entfernt, so wird das Blatt stets an der negativen Elektrode durchbohrt. Ob dieser Unterschied auf sekundären Wirkungen oder auf einem verschiedenen Verhalten der positiven und negativen Elektrizität beruht, ist noch nicht sicher festgestellt.[2]

Geht die Entladung zwischen einer Elektrode und einem Nichtleiter über, so breitet sich die Elektrizität auf der Oberfläche der Isolatoren aus und man kann diese Ausbreitung erkennen durch nachheriges Bestreuen der Oberfläche mit Schwefel-Mennigepulver.[3] Es entstehen dann auf dem Isolator Figuren, die man LICHTENBERGsche Figuren nennt. Die positiven Stellen erscheinen dann gelb, die negativen rot.[4] Auch hierbei zeigt sich ein Unterschied zwischen positiver und negativer Elektrizität. War die Flasche, von der man die Entladung übergehen läßt, positiv geladen, so erhält man eine stark verästelte, strahlenförmige (gelbe) Figur. War die Flasche negativ geladen, so erhält man eine rote, strahlenlose Scheibe.[5] Ob diese Unterschiede, wie man nach RIESS annahm, auf sekundären Ursachen beruhen, ist zweifelhaft.[6] Die elektrischen Entladungen werden übrigens wesentlich durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht und durch Einwirkung von Röntgenstrahlen und von radioaktiven Substanzen beeinflußt. Darüber sind die betreffenden Abschnitte (Aktinoelektrizität, Röntgenstrahlen, Radioaktivität) nachzusehen.

Elektrisiermaschinen und ähnliche Apparate.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Juni 1902 berücksichtigt.)

1. Reibungselektrisiermaschine. Die kontinuierliche Trennung von positiver und negativer Elektrizität durch Reiben von Isolatoren aneinander oder an isolierten Leitern ist Zweck der Reibungselektrisiermaschinen. Dieselben bestehen in ihrer jetzt hauptsächlich benutzten Gestalt aus folgenden Teilen. Eine runde Glasscheibe[7] sitzt in der Mitte auf einer Achse aus Holz oder besser aus Glas auf. Die Achse und mit ihr die Scheibe wird durch eine Kurbel gedreht.

[1] LULLIN, Dissertatio physica de electricitate, p. 24. Genève 1769. — [2] E. MACH und S. DOUBRAVA, WIED. Ann. 9. 65. 1880; A. v. WALTENHOFEN, POGG. Ann. 128. 589. 1861; P. T. RIESS, Reibungselekt. 2. 213. 1853. — [3] Noch besser ist ein Dreipulvergemisch, bestehend aus Karmin, Lykopodium und Schwefel; s. K. BÜRKER DRUDES Ann 1. 474. 1900. — [4] Über solche Figuren auf Krystallen s. P. JANNETAZ, C. R. 116. 367. 1893. Über ähnliche Figuren mit Ölschichten s. G. SWAN, Proc. Roy. Soc. 62. 38. 1897; FOMM, WIED. Ann. 69. 479. 1899. — [5] G. C. LICHTENBERG, Comment. Götting. 1. 65. 1778; K. ANTOLIK, WIED. Ann. 14. 475. 1882; W. v. BEZOLD, WIED. Ann. 11. 787. 1880. — Ähnlich P. DE HEIN, Bull. Belg. 1901. 66. — [6] E. MACH und S. DOUBRAVA, WIED. Ann. 9. 64. 1880; s. F. WÄCHTER, WIED. Ann. 37. 463. 1889; K. WESENDONCK, WIED. Ann. 38. 222. 1889; AD. FRANKE, WIED. Ann. 38. 673. 1889. — [7] Die erste Scheibenmaschine wurde von PLANTA 1755 konstruiert, die jetzt gebräuchliche Form von LE ROY 1772.

Die Scheibe geht mit Reibung zwischen zwei Polster hindurch, dem sogen. Reibzeug.[1] Die Polster sind gewöhnlich aus Flanell und mit Leder überzogen, welches mit KIENMAYERschem Zinnamalgam (1 Tl. Zinn, 1 Tl. Zink, 2 Tle. Quecksilber) bestrichen ist.[2] Das Reibzeug ist an einem Glasfuß befestigt, also isoliert, aber in Verbindung mit einer auf demselben Glasfuß sitzenden Metallkugel (dem negativen Konduktor).[3] Durch die Reibung wird die Glasfläche positiv, das Reibzeug und der Konduktor negativ elektrisch. Um die positive Elektrizität der Scheibe benutzen zu können, ist, dem Reibzeug diametral gegenüber, auf einen isolierenden Glasfuß eine Metallkugel aufgesetzt, welche zwei mit Spitzen nach innen versehene Holzringe[4] trägt, zwischen denen die Scheibe sich bewegt. Die Spitzen saugen die positive Elektrizität von der Scheibe (s. Elektrostatik) und führen sie zu der Metallkugel, dem positiven Konduktor, welcher sich positiv ladet. Mit dem Reibzeug verbindet man Stücke von isolierendem Zeug, welche an einem gebogenen Ebonitstab hängen und die Scheibe bis auf geringe Entfernung von den Saugspitzen bedecken. Wenn diese Zeugstücke nicht angebracht sind, so gleicht sich die positive Elektrizität der Scheibe da, wo sie aus dem Reibzeug hervortritt, mit der negativen des Reibzeuges größtenteils aus und man sieht kleine Funken und Lichtbüschel an dieser Stelle.[5] Bringt man jedoch die Zeugstücke an, so sind diese eben negativ elektrisch, die Trennung der elektrisierten Körper (Scheibe und Zeug) tritt erst an den Enden des Zeuges ein und da dieses schlecht leitet, so findet dort eine viel geringere Ausgleichung der Elektrizität statt. Außerdem verhindert das Zeug die Zerstreuung der Elektrizität der Scheibe.

Um einem Konduktor, z. B. dem positiven, kontinuierlich Elektrizität zuführen zu können muß man das Reibzeug zur Erde ableiten. Denn sonst würde dort so viel negative Elektrizität sich ansammeln, daß sie die entstehende positive sofort neutralisieren würde. Ebenso muß man, wenn man dem negativen Konduktor kontinuierlich Elektrizität zuführen will, den positiven ableiten.

Die einzelnen Teile der Elektrisiermaschine unterliegen mancher Verschiedenheit in bezug auf Form und Material.

Statt der Scheiben hat man früher vielfach Zylinder oder auch Kugeln angewendet, wovon man jedoch abgekommen ist, weil bei diesen ein festes Anliegen des Reibzeuges nicht zu erreichen ist.[6] Bei den Scheibenmaschinen benutzt man zuweilen statt des Glases andere Isolatoren, insbesondere Ebonit, wobei man das Reibzeug statt mit Amalgam mit Pelzwerk bekleidet. Dann wird der Konduktor negativ, das Reibzeug positiv elektrisch. Bei den Glasscheibenmaschinen muß man für Trockenheit des Glases sorgen, indem man erstens möglichst wenig hygroskopisches Glas anwendet und außerdem die Scheibe beim Gebrauch zuweilen trocken abreibt oder mit Talg etwas einfettet. Manche Glassorten sind ganz ungeeignet, in Elektrisiermaschinen angewendet zu werden.

Demonstrationsversuche mit der Elektrisiermaschine.[7] Die verhältnismäßig hohen Potentiale, auf welche die Elektrizität durch die Elektrisiermaschine gehoben wird, gestatten die Grunderscheinungen der Elektrizität durch sie in größerem Maßstabe anzustellen. Solche Versuche sind:

a) Kautschukballons, mit Goldblatt bedeckt und an Seidenfäden aufgehängt, können durch die Konduktoren der Elektrisiermaschine + oder — geladen werden und zeigen die Anziehungs- und Abstoßungserscheinungen weithin sichtbar.

---

1 Das Reibzeug wurde von J. H. WINKLER 1744 zuerst konstruiert. Eine Einrichtung von W. HOLTZ s. Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **6**. 301. 1893. — 2 Das Amalgam ist von INGENHOUSZ 1788 zuerst angewendet worden. — 3 Von G. M. BOSE 1743 zuerst verwendet. — 4 Die Holzringe sind von WINTER angebracht worden. — 5 H. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **7**. 346. 1879. — 6 Eine neue andere Form der Maschine s. FR. BUSCH, Prakt. Physik **6**. 143. 1893; Der Mechaniker **3**. 74—88. 1895; Beibl. **19**. 699. 1895. Zur Kenntnis der Elektrisiermaschinen: E. FÜLLNER, Dissertation. Erlangen 1896. — 7 G. WIEDEMANN, Elektrizität **1**. 33. 1893.

b) Langfädige Papierbüschel an einem Metalldraht befestigt und durch diesen auf einen Konduktor der Maschine gebracht, breiten sich durch Abstoßung aus.

c) Korkkugeltanz. Ein Glasgefäß, oben und unten mit Metallboden versehen, enthält Korkkugeln. Bei der Ladung der einen oder beider Metallplatten springen die Kugeln herauf und herunter.

d) Ein Schwamm an einem Draht mit dem Konduktor verbunden, bläst das Wasser aus, ein erweichtes Sück Siegellack zerteilt sich in Fäden.

e) Ein Metalltrichter mit kapillarer Öffnung wird mit Wasser so weit gefüllt, daß es noch nicht ausfließt. Beim Elektrisieren des Trichters fließt es aus.[1]

f) Tabakrauch oder Salmiakdampf in einem abgeschlossenen Raum schlägt sich rasch nieder, wenn man einen mit der Elektrisiermaschine verbundenen Draht einführt. Man kann dadurch Luft von Staub reinigen.[2]

Neuere Literatur über die durch Reibung erzeugte Elektrizität:

G. LEONHARDT und B. KOLBE, Ztsch. f. d. phys. u. chem. Unter. **2.** 186. 1889. — P. MEUTZNER, ibid. **2.** 241. 1889. — J. SCHIFF, ibid. **4.** 91. 1890. — K. WESENDONCK, Naturw. Rundschau **6.** 453. 1891; **7.** 29. 1892. — E. RIECKE, WIED. Ann. **42.** 465. 1891. — S. EXNER, Arch. f. die ges. Physiologie **61.** 427. 1895. **63.** 305. 1896.

2. Dampfelektrisiermaschine. Durch eine zufällige Beobachtung fand ARMSTRONG[3] 1845, daß Wasserdampf, welcher aus einer engen Öffnung ausströmt, wenn er mit Wassertröpfchen gemischt ist, durch die Reibung stark elektrisch wird, und er konstruierte danach eine Dampfelektrisiermaschine. Dieselbe besteht in einem Dampfkessel, der auf Glasfüßen isoliert steht und von innen geheizt wird. Der Dampf kann durch einen mit isoliertem Griff versehenen Hahn in einen Kasten gehen, von dem aus er durch 6 Röhren mit passend geformten engen Mundstücken in die Atmosphäre heftig ausströmt. In den Weg der Dampfstrahlen wird ein Spitzenkamm als Aufsauger gestellt, der leitend mit einer isolierten Kugel verbunden ist. Die Kugel, der Konduktor, wird durch den positiven Dampf positiv elektrisch, der Kessel negativ. Zum Zweck der Aufsammlung leitet man entweder den Kamm oder den Kessel ab. Über die Ent stehung der Elektrizität bei der Reibung von Wasser und Dampf gegen .andere Körper hat FARADAY eine ausführliche und die Frage vollständig aufklärende Untersuchung angestellt.[4] Es geht aus derselben insbesondere hervor, daß reine Gase, die nicht mit festen oder flüssigen Teilen gemengt sind, keine Elektrizität erzeugen.[5]

3. Elektrophor. Der Elektrophor ist ein Apparat, aus welchem man, nachdem er einmal elektrisiert ist, lange Zeit Elektrizität entnehmen kann. Obwohl er keine kontinuierliche Erzeugung von Elektrizität gestattet, ist er doch eine Quelle für Gewinnung von Elektrizität und bietet zugleich die Grundlage für wirkliche Elektrisiermaschinen, die auf demselben Prinzip beruhen.

---

[1] Quantitative Versuche darüber s. W. WIRTZ, WIED. Ann. **37.** 516. 1889; C. LANGER EXNERS Rep. **25.** 461. 1889. — [2] A. AITKEN, Nature **29.** 322. 1884; O. J. LODGE u. H. CLARK, Phil. Mag. (5) **17.** 214. 1884; A. v. OBERMAYER u. M. v. PICHLER, Wien. Ber. **93.** 408. 1886. — [3] Lord ARMSTRONG, Mech. Mag. **43.** 64. 1845, s. C. MATTEUCI, C. R. **90.** 1098. 1845; O. SEYFFER, POGG. Ann. **90.** 570. 1843. — [4] M. FARADAY, Exp. Res. Nr. 2075—2145. 1842. Deutsche Ausgabe von KALISCHE, **2.** 96. — [5] Auch Kohlensäure, gemischt mit Kohlensäureschnee, die aus den Kohlensäureflaschen ausströmt, erzeugt durch Reibung starke Elektrizitätsmengen, s. F. KOHLRAUSCH, Sitzber. Würzb. phys.-chem. Ges. p. 15. 1886. K. WESENDONCK, Naturw. Rundsch. **6.** 453. 1891; **7.** 29. 1892. G. HAUSSKNECHT, Chem. Ber. **24.** 1031. 1891. L. BLEEKRODE, Phil. Mag. **38.** 81. 1894. Durch Eisreibung kann flüssige Luft elektrisiert werden: H. EBERT u. B. A. HOFMANN, DRUDES Ann. **2.** 706. 1900. Über die Wasserstrahlelektrizität, s. O. J. LODGE, Phil. Mag. (5) **29.** 292. 1891. J. ELSTER u. H. GEITEL, WIED. Ann. **47.** 496. 1892. P. LENARD, WIED. Ann. **46.** 584. 1892. J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) **37.** 341. 1894. USENER, Dissertation, Bonn 1895. G. VAN DER MENSBRUGGHE, Ann. de la soc. scientif. de Bruxelles **21.** 1. 1897. W. HOLZ, WIED. Ann. **50.** 187. 1893. Ähnliches s. Lord KELVIN, M. MACLEAN u. A. GALT, Rep. Brit. Assoc. 1894. 1. K. A. HOLMGREN, Soc. Phys. de Lund. 1895. p. 54.

Der Elektrophor, von VOLTA 1769 zuerst angegeben[1], besteht aus drei Teilen, 1. einem Metallgefäß, der **Form**, welches gewöhnlich eine kreisförmige Schüssel bildet, 2. einer isolierenden Masse, dem **Kuchen**, welche die Form ausfüllt, und 3. einem Metalldeckel, dem **Schild**, welcher an isolierenden Fäden oder Griffen gefaßt und auf den Kuchen gelegt oder von ihm abgehoben werden kann. Der Gebrauch des Elektrophors ist folgender. Zuerst wird der Kuchen, gewöhnlich eine geschmolzene und erstarrte Harzmasse, kräftig elektrisiert, indem man ihn meistens mit einem Fuchsschwanz peitscht. Dadurch wird der Kuchen negativ elektrisch. Dann wird der Deckel auf den Kuchen gelegt und durch Berührung mit einem Finger zur Erde abgeleitet. Sobald dann der Deckel abgehoben wird, ist er positiv elektrisch und man kann mit ihm einen Konduktor durch Berührung laden, dann ihn wieder auf den Kuchen legen, ableiten, abheben, den Konduktor wieder laden und so fort, sodaß man successive Elektrizität vermittelst des Elektrophors dem Konduktor zuführen kann. Die allgemeine Wirkungsweise des Elektrophors ist einfach, nähere Betrachtung aber ergibt komplizierte Erscheinungen. Durch den negativen Kuchen wird in dem Deckel Elektrizität influenziert, die negative wird zur Erde abgeleitet, die positive bleibt nach dem Abheben im Deckel und kann dazu dienen, einen Konduktor zu laden. Das wesentliche ist die Frage, woher es kommt, daß ein solcher Elektrophor lange geladen bleibt. Das beruht wesentlich darauf, daß der Kuchen in der metallischen Form sich befindet. Durch die negative Elektrisierung der oberen Fläche des Kuchens wird allmählich durch molekulare Polarisation der ganze Kuchen negativ elektrisch, seine Rückseite, die an der Form anliegt, auch. Zu gleicher Zeit wird aber die Form influenziert, die negative Elektrizität läßt sich ableiten, die positive bleibt in der Form und geht auch zum Teil auf die Rückseite des Kuchens über, so daß diese positiv elektrisch erscheint. Dieses Verhalten hat v. BEZOLD[2] durch Bestäubung des Kuchens mit Schwefel-Mennigepulver (s. Elektrostatik) nachgewiesen, von welchem der Schwefel auf positiven, die Mennige auf negativ elektrischen Stellen haften bleibt. Das Resultat ist, daß die Hinterfläche des Kuchens in der Form potitiv elektrisch ist. Wird nun ein elektrisierter Kuchen mit dem Schild bedeckt und die Form abgeleitet, so wird eine Zerstreuung der Elektrizität in die Luft verhindert, dadurch daß erstens die nahe beieinander liegenden positiven und negativen Schichten einerseits an Schild und Kuchen, andererseits an Kuchen und Form sich anziehen, daß zweitens überhaupt die Berührung mit der Luft auf kleine Flächen beschränkt ist und daß endlich die Luftmoleküle sich nicht vermöge der Ladung in Bewegung befinden können — was sonst die Hauptursache der Elektrizitätsverluste ist — weil sie sowohl positiv (vom Schild bezw. Form) als negativ vom Kuchen elektrisiert werden.[3]

4. **Duplikatoren.** Die Duplikatoren, die unter diesem Namen allerdings nur in einigen Fällen benutzt werden, haben die Aufgabe, durch Benutzung der Influenz vorhandene kleine Elektrizitätsmengen oder Potentiale durch mechanische Arbeit zu vergrößern. Die älteren Apparate von NICHOLSON[4], VOLTA[5], BELLI[6], sind durch neuere Apparate von VARLEY[7], W. THOMSON[8] und RIGHI[9] verdrängt worden. Gebräuchlich sind von ihnen: der sogenannte **Replenisher** von THOMSON, der **Wassertropfapparat** von demselben und die Influenzmaschinen,

[1] A. VOLTA, Collezione delle opere (1) **1.** 108. 1816. — [2] W. v. BEZOLD, Ber. d. Münch. Akademie 1870, 1871. — [3] P. T. RIESS, Reibungselektrizität **1.** § 298f. Eine ausführliche Behandlung der Vorgänge im Elektrophor mit Berücksichtigung der dielektrischen Eigenschaften des Kuchens s. W. v. BEZOLD, WIED. Ann. **23.** 426. 1884. Weitere Literatur: E. VILLARI und A. RIGHI, Nuov. Cim. **11.** 42. 1882. GESCHÖSER, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **12.** 136. 1899. BOHN, ibid. **15.** 27. 1902. — [4] NICHOLSON, Phil. Trans. p. 403. 1788. — [5] A. VOLTA, Collezione delle opere (1) **1.** 118. Firenze 1816. — [6] BELLI, Annali delle Scienze del Regno Lomb. p. 11. Veneto 1831. — [7] VARLEY, Specification of Patent 1860 Jan. 27. Nr. 206. — [8] W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. 1867, Juni 20. Reprint. of Papers p. 330. — [9] A. RIGHI, Nuov. Cim. **7** u. **8.** 123. 1872.

welche letzteren im gewissen Sinne auch als Duplikatoren angesehen werden können, aber besonders behandelt werden sollen.

Die Thorie der Duplikatoren ist von MAXWELL ausführlich auseinander gesetzt worden.[1] Die Duplikatoren bestehen aus isolierten Konduktoren, von denen einige beweglich, andere fest sind. Die beweglichen Konduktoren werden an gewissen Stellen ihrer Bahn ganz von den festen umhüllt, wenigstens soll es theoretisch so sein. Praktisch läßt sich das nicht ausführen. Wir nehmen an, daß die Maschine zwei bewegliche Konduktoren A und B habe, und vier feste C, E und D, F, von denen wir die ersteren beiden Induktoren, die letzteren Empfänger nennen.

Nun sei zuerst C positiv geladen und habe das Potential C. Der bewegliche Konduktor A sei ganz in C und habe das Potential A. Seine Elektrizitätsmenge ist $\varkappa(A - C)$, wenn $\varkappa$ der Induktionskoeffizient ist (s. Elektrostatik, p. 31).

Nun werde A, während es in C ist, mit der Erde verbunden. Seine Ladung ist dann $-\varkappa C$. Wir führen nun A aus C heraus und bringen es in D hinein und bringen A zur Berührung mit der Innenseite von D. Dann gibt es seine ganze Ladung an D ab.

Darauf möge A nach E kommen, welches negativ geladen sei, denselben Prozeß durchmachen, sodaß es positiv geladen wird und dann nach F gebracht werden, dem es seine Elektrizität abgibt.

So geht es weiter und man sieht, daß D und F immer neue Ladungen von gleicher Größe erhalten, solange C und E dasselbe Potential haben. Verbindet man aber nun noch den positiven Induktor C mit dem positiven Empfänger F und den negativen Induktor E mit dem Empfänger D, so wachsen die Potentiale von C und E fortwährend und daher auch die Elektrizitätsmengen.

Der zweite bewegliche Konduktor B befindet sich, abwechselnd mit dem ersten, jeweils in den entgegengesetzt geladenen Konduktoren und bringt also für sich selbst dieselbe Verstärkung der Ladung hervor, wie A.

Es sollen die Potentiale U_n von C und F und V_n von E und D nach n halben Umdrehungen berechnet werden.

Es seien eine halbe Umdrehung vorher diese Potentiale U_{n-1} und V_{n-1}.

Wenn der bewegliche Konduktor in C ist und zur Erde abgeleitet ist, so erhält er die Elektrizitätsmenge

$$-\varkappa U_{n-1} \quad .$$

Diese Elektrizitätsmenge überträgt er auf D, dessen Potential V_{n-1} war und vergrößert dadurch dieses Potential um $-\frac{\varkappa}{k} U_{n-1}$, wenn k die Kapazität von D und E zusammen ist. Also wird

$$V_n = V_{n-1} - \frac{\varkappa}{k} U_{n-1} \quad .$$

Entsprechend

$$U_n = U_{n-1} - \frac{\varkappa'}{k'} V_{n-1} \quad .$$

Setzt man zur Abkürzung

$$p^2 = \frac{\varkappa}{k} \quad , \qquad q^2 = \frac{\varkappa'}{k'} \quad ,$$

so erhält man nach Umformungen

$$\begin{aligned} pU_n + qV_n &= (pU_0 + qV_0)(1 - pq)^n \\ pU_n - qV_n &= (pU_0 - qV_0)(1 + pq)^n \quad . \end{aligned}$$

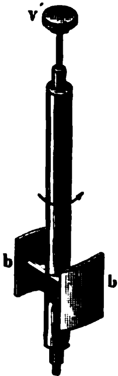
[1] J. C. MAXWELL, Elektrizität und Magnetismus 1. 333. Deutsche Ausgabe.

Daraus ergibt sich, da p und q positive Brüche sind, daß $pU_n + qV_n$ sich der Null nähert, also U_n und V_n entgegengesetzte Vorzeichen haben, auch wenn U_0 und V_0 das nicht hatten.

Es wird zuletzt $\frac{U_n}{V_n} = -\frac{q}{p}$.

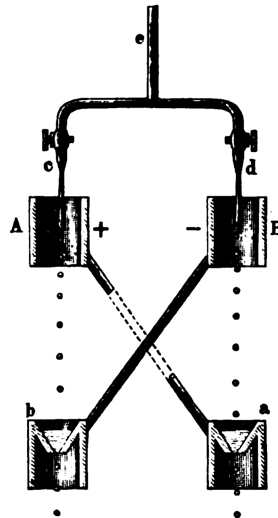
Ferner wächst $pU_n - qV_n$ fortwährend, sodaß also, wie klein auch U_0 um V_0 gewesen sein mag, die Potentiale der Induktoren und Empfänger fortwährend steigen, solange die Maschine in Gang ist.

Einen solchen Apparat im kleinen, um vorhandene Ladungen oder Potentialdifferenzen zu vergrößern, hat W. THOMSON unter dem Namen Replenisher (Füllapparat) bei verschiedenen Apparaten angewendet. Derselbe besteht aus (Figur 12) einem drehbaren Ebonitstab, welcher zwei zylindrisch gebogene Metallstücke bb trägt. Diese letzteren bewegen sich in dem zylindrischen Metallgehäuse aa (Figur 13), dessen beide Hälften mit den Leitern verbunden sind, zwischen denen die Potentialdifferenz verstärkt werden soll. Sobald die Stücke bb gerade in der Mitte von aa sich befinden, so werden sie durch Federn mit der Erde in Verbindung gesetzt, sodaß die entgegengesetzten Elektrizitäten auf ihnen bleiben. Beim Weiterdrehen berühren sie dann zwei Federn, durch welche sie ihre Ladung an die zu ladenden Leiter abgeben.[1]



Figur 12.


Figur 13.



Figur 14.

Bei dem Duplikator von RIGHI[2] bestehen die Induktoren aus Metallringen, welche auf einer in sich geschlossenen Kautschukröhre sitzen, die Empfänger sind Metallkugeln, welche Durchbohrungen tragen, durch die die Induktoren sich hindurchbewegen können.

Ein anderer derartiger Apparat ist der Wassertropfduplikator[3] von W. THOMSON, welcher als bewegliche Konduktoren Wassertropfen benutzt. Figur 14 gibt eine schematische Abbildung desselben. Aus einem zur Erde abgeleiteten Rohre e strömen zwei Wasserstrahlen, in Tropfen aufgelöst, der eine

---

[1] S. auch den ähnlichen Potentialverstärker von W. HALLWACHS, WIED. Ann. **29.** 300. 1886; s. ferner O. MURANI, Nuov. Cim. (4) **1.** 310. 1895. — [2] A. RIGHI, Il Principio di Volta. Bologna 1873. — [3] W. THOMSON, Repr. of Paper, p. 321. J. ELSTER u. H. GEITEL, WIED. Ann. **25.** 114. 1885; Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **6.** 33. 1892; s. A. WEINHOLD, Physik. Demonstrationen, p. 544. Leipzig 1887. Ferner: S. THOMPSON, Phil. Mag. (5) **25.** 283. 1888. A. SCHMAUSS, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **15.** 152. 1902. Statt mit Wasser kann man diese Apparate auch mit Sand betreiben: W. BENEKE, Beibl. **10.** 38. 1885. G. FULLER, Phil. Mag. (5) **28.** 42. 1889.

durch einen Metallzylinder *A*, der andere durch *B*, von denen der eine positiv, der andere negativ geladen ist. Sie fallen in zwei Trichter *b* und *a* und geben diesen und den mit ihnen verbundenen Leitern *A* und *B* ihre Influenzelektrizität ab, die sie beim Durchfallen durch die zuerst schwach geladenen Zylinder *A* und *B* erlangt haben. Das Prinzip des Duplikators tritt hier sehr rein hervor.

5. **Influenzmaschinen.** Die Maschinen, welche vermittelst der Influenz in kontinuierlicher Weise Elektrizität erzeugen, und welche jetzt die Hauptquellen der Erzeugung statischer Elektrizität sind, nennt man Influenzmaschinen. Sie wurden fast gleichzeitig von TÖPLER[1] und von HOLTZ[2] (1865) in verschiedener Ausführung konstruiert. Die HOLTZsche Influenzmaschine (erster Art) ist lange Zeit hauptsächlich in Anwendung gewesen; jetzt aber werden die Maschinen von TÖPLER, namentlich in großer Ausführung, und die auf dem TÖPLERschen Prinzip beruhenden Wimshurstmaschinen vielfach benutzt.

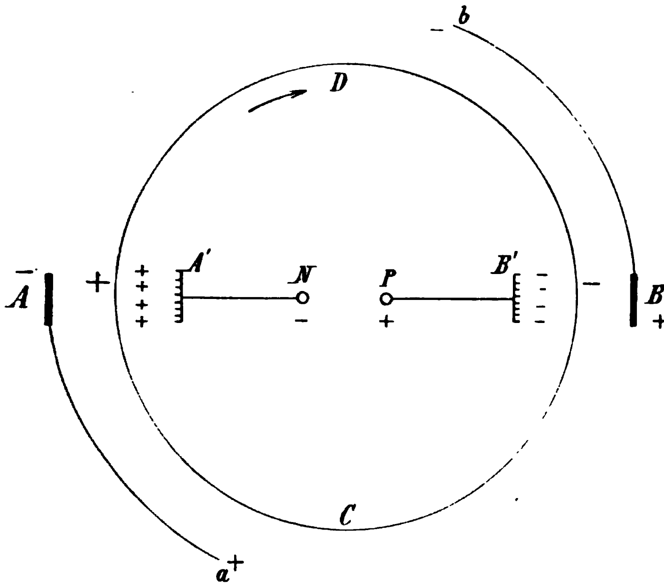
a) **Die HOLTZsche Influenzmaschine.** Sie besteht aus zwei Glasscheiben, von denen die eine (es sei die hintere) fest ist, die vordere, kleinere auf einer Achse sitzt, welche durch einen Schnurlauf in rasche Rotation versetzt wird. Die feste Scheibe ist von Ebonithaltern, welche auf Glassäulen stehen, gehalten. Sie hat in der Mitte ein kreisförmiges Loch zum Durchlassen der Achse und außerdem auf beiden Seiten des horizontalen Durchmessers zwei ovale Löcher, welche sich gegen die Achse zu verengen. Auf ihrer hinteren Seite (der von der drehbaren Scheibe entferntesten) sind zwei Papiersektoren von 60° Zentriwinkel aufgeklebt, vom Rande der Ovale an, bei dem einen nach unten, bei dem andern oben. Diese nennt man die **Belegungen.** Sie sind verbunden mit zwei schmalen Papierstreifen, die auf der Vorderseite dieser Scheibe aufgeklebt sind, und die zwei dünne mit Spitzen versehene Bleche (oder auch mit Stanniol beklebte Pappstreifen) tragen, welche in die Mitte der Löcher hineinragen und gegen die drehbare Scheibe gebogen sind. Ihnen gegenüber auf der vorderen Seite der drehbaren Scheibe befinden sich zwei **Aufsauger**, Metallkämme, die an Metallstäben mit durchbohrten Metallkugeln befestigt sind und die auf isolierenden Glasfüßen stehen. Durch die durchbohrten Kugeln gehen zwei Metallstäbe, die sich gegeneinander bis zur Berührung verschieben oder auseinanderziehen lassen. Sie heißen die **Elektroden** der Maschine. Die Metallstäbe zwischen den Kämmen und den durchbohrten Kugeln können mit Kondensatoren verbunden werden, am einfachsten, indem man eine Glasröhre auf sie legt, die außen und innen mit Stanniol beklebt oder auch versilbert sind. Endlich wird an die Achse der Maschine an der Vorderfläche der drehbaren Scheibe noch ein drehbarer Stab gebracht, der **schräge Konduktor**, welcher an seinen beiden Enden Spitzenkämme trägt, die der drehbaren Scheibe zugekehrt sind (die neutralen Kämme).

Beim Gebrauch werden zuerst die Elektroden ganz aneinander geschoben, bis zur Berührung, und dem einen Papierbeleg etwas Elektrizität mitgeteilt etwa durch eine geriebene Glasstange oder einen geriebenen Ebonitstab und dabei die Maschine in Drehung versetzt. Wenn alles in Ordnung ist, hört man bald ein Zischen, welches anzeigt, daß die Maschine angegangen ist und nun kann man die Elektroden auseinanderziehen und erhält einen Funkenstrom zwischen ihnen, oder man kann auch mit den Elektroden beliebige Konduktoren verbinden und sie laden.

Der Vorgang in der Maschine erhellt am leichtesten aus beistehender Zeichnung[3] (Figur 15). Dabei ist die drehbare Scheibe als ein Zylinder gedacht, der sich in der Richtung der Pfeile bei *D* dreht und dem außen die Papierbelege *A* und *B* mit ihren Spitzen *a* und *b*, innen die Metallkämme *A'* und *B'* mit ihren Kugeln *N* und *P* gegenüberstehen. Von dem Querstab sei vorläufig

[1] M. TÖPLER, POGG. Ann. **125**. 469. 1865. — [2] W. HOLTZ, POGG. Ann. **126**. **127**. 1865. **130**. 1867. — [3] M. BERTIN, Ann. Chim. Phys. (4) **13**. 191. 1868.

abgesehen und N und P seien in Berührung. Wie in der obigen Beschreibung sei als Vorderfläche der drehbaren Scheibe diejenige bezeichnet, welche den Kämmen zugekehrt ist. Macht man den Papierbelag A durch Berühren mit einem Ebonitstab negativ elektrisch, so wird die bewegliche Scheibe ihr gegenüber auf beiden Seiten positiv elektrisch. Denn durch Influenz wird die Scheibe zuerst auf der Hinterseite positiv, auf der Vorderseite negativ elektrisch. Zugleich werden die Spitzen des Kammes positiv elektrisch durch Influenz. Diese positive Elektrizität von großer Dichte strömt auf die Vorderseite der Platte über, neutralisiert deren negative und macht sie positiv elektrisch, da die Influenz in den Metallen sofort, in dem Isolator langsam vor sich geht; das Resultat ist also, daß die bewegliche Scheibe bei A auf beiden Seiten positiv geladen wird. Zugleich geht von dem iufluenzierten Saugkamm mit Elektrode die negative Elektrizität von A' nach NPB', von der Spitze B' strömt sie einerseits auf die



Figur 15.

Vorderseite der Glasscheibe und macht diese negativ elektrisch. Andererseits influenziert sie die zweite Belegung B, sodaß die Belegung bei B positiv, das entfernte Ende b, die Spitze, negativ elektrisch wird. Von dieser strömt die Elektrizität auf die Rückseite der Scheibe und macht sie dort negativ elektrisch. Nun wird die Scheibe gedreht. Es wiederholt sich dann bei der ersten halben Umdrehung der Glasscheibe der Vorgang an allen Stellen, so daß auf ihr eine Hälfte auf beiden Seiten positiv elektrisch, die andere negativ elektrisch ist. Sobald aber die positive Hälfte an die Spitze b kommt, findet folgendes statt. Die Spitze b saugt positive Elektrizität aus der Rückseite der Scheibe ein, d. h. sie läßt negative Elektrizität auf die Hinterfläche strömen und sobald die Scheibe bis B' gekommen ist, saugen die Metallkämme B' positive Elektrizität aus der Vorderseite der Scheibe ein. Diese strömt von B' durch P, N nach A' und verstärkt die frühere Strömung der negativen Elektrizität von A' nach N, P, B'. Der Vorgang geht nun in derselben Weise weiter, es entsteht immer eine positive und eine negative Hälfte der Scheibe und die Elektrizitäten strömen immer durch $A'NPB'$, die positive von der einen, die negative von der andern Seite. Sobald die Dichtigkeit der Elektrizitäten auf N und P groß genug ge-

worden ist, kann man die Kugeln trennen und die Elektrizitäten gleichen sich in einem Funkenstrom durch die Luft aus. Um noch größere Dichtigkeiten zu erhalten, macht man die Kugeln zu Köpfen von Leydener Flaschen und erhält dann von Zeit zu Zeit heftige Entladung vermittelst starker Funken.

Daß die Belege von Papier sind, nicht aus einem besseren oder schlechteren Leiter, hat seinen Grund darin, daß die Verteilung der Elektrizität auf ihnen eben mit mittlerer Schnelligkeit vor sich gehen muß. Die feste Scheibe, die zuerst nur den Zweck hat, die Papierbelege zu tragen, sodaß nur die Spitzen die rotierende Scheibe berühren, hat außerdem noch die Funktion, die Zerstreuung der Elektrizität der rotierenden Scheibe in die Luft zu verhindern. Sie wird durch Influenz entgegengesetzt elektrisiert und hindert so durch ihre Anziehung die Zerstreuung.[1]

Wenn der Abstand de- Kugeln *N* und *P* zu groß wird, so ladet sich das Leitersystem *A' N* so stark negativ, das System *B' P* so stark positiv, daß die von *D* kommenden Teile positiv bleiben, wenn sie beim Kamm *b B* vorbeigehen. Gelangen sie dann nach *a*, so strömt *a* nicht mehr positive, sondern negative Elektrizität aus, wodurch *A* entweder unelektrisch oder sogar positiv wird. Dann hört die Maschine entweder auf zu wirken oder sie kehrt ihre Polarität um. Die zu große Ladung tritt um so weniger leicht ein, je größer die Papierbelege sind; deshalb macht man diese ziemlich groß, etwa 60^0 umfassend. Ein Hauptmittel dagegen bietet der oben erwähnte schräge Konduktor mit seinen Kämmen, die durch Influenz die entgegengesetzte Elektrizität auf die Scheibe ausströmen lassen, bevor diese an die Umkehr bewirkenden Spitzen gelangt, und so die Änderung der Polarität verhindern. In anderer Weise hat KUNDT[2] das Umschlagen verhindert, indem er die Influenzmaschine zugleich als Reibungsmaschine einrichtete. Auf der Hinterseite der beweglichen Scheibe reibt sich diese bei der Rotation an einem angedrückten Reibzeug mit Seidenflügel, welches isoliert ist.[3]

HOLTZ hat die Influenzmaschine noch in einer andern Form konstruiert, die Elektromaschine zweiter Art[4], welche indes nicht in Gebrauch ist. Sie besteht aus zwei horizontal liegenden gleich großen Glasscheiben, welche in entgegengesetzter Richtung rotieren. Jeder Scheibe stehen zwei diametrale Kämme gegenüber; die der einen Scheibe sind rechtwinklig zu denen der andern angebracht. Die Maschine wird ebenfalls durch einen elektrisierten Körper erregt und verstärkt die erhaltene Ladung selbsttätig.[5]

Man kann nach POGGENDORFFS Vorgang zwei und mehr Maschinen so miteinander verbinden, daß die gleichnamigen Elektrizitäten sich verstärken. Wenn man andererseits auf eine ruhende HOLTZsche Maschine durch die zwei Spitzenkämme Elektrizität (etwa von einer anderen gedrehten Elektrisiermaschine herrührend) auf die bewegliche Scheibe überströmen läßt und zwar durch den einen Kamm positive, durch den anderen negative, so rotiert die drehbare Scheibe von selbst weiter, wenn man ihr einen Anstoß gegeben hat.[6] Denn jeder Kamm läßt ja auf die Scheibe die gleichnamige Elektrizität überströmen. Die gleich elektrisierten Stellen von Scheibe und Kamm stoßen sich aber ab, während die-

---

[1] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **139.** 158. 1870. P. T. RIESS, Abh. **2.** 45. — [2] A. KUNDT, POGG. Ann. **135.** 484. 1868. — [3] Neuere Literatur: W. HOLTZ, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **2.** 493. 1888. A. F. WEINHOLD, ibid. **1.** 8 u. 263. 1888. LISSER u. W. BENEKE, Centralz. f. Opt. u. Mech. **10.** 250. 1889. E. SCHULZE, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **3.** 138. 1890. W. HOLTZ, ibid. **4.** 57. 1890. G. LEONHARDT, WIED. Ann. **44.** 786. 1891. P. MEUTZNER, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **5.** 306 1892. A. GRAY, Lum. él. **45.** 436. 1892. W. HOLTZ, Wied. Ann. **54.** 181. 1898. K. E. F. SCHMIDT u. H. RÜHLMANN, WIED. Ann. **56.** 167. 1895. W. WEILER, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **11.** 24. 1898. K. DUNKER, ibid. **12.** 272. 1899. — [4] W. HOLTZ, POGG. Ann. **130.** 128. 1867. — [5] Ausführliches s. J. C. POGGENDORFF in POGG. Ann. **150.** 1. 1873. — [6] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **139.** 513. 1870.

selben Stellen der Scheibe von dem anderen Kamm angezogen werden. Daher rotiert die Scheibe einer Influenzmaschine, wenn man ihre Kämme mit den Konduktoren einer anderen, bewegten, verbindet (Kraftübertragung durch Influenzmaschinen).

b) Die Influenzmaschinen von TÖPLER sind folgendermaßen eingerichtet. Auf einer festen Glasscheibe sind zwei Papierbelegungen angebracht, die Verteiler, während auf einer drehbaren Scheibe eine Reihe von Stanniolblättchen im Kreise sich befinden, die Übertrager. Auf diesen schleifen Pinsel von feinem Draht, welche mit den Elektroden verbunden sind, die ebenso wie bei HOLTZ aneinander geschoben oder ausgezogen werden können. Die Verteiler sind entgegengesetzt geladen und verteilen die Elektrizität in den gegenüberliegenden Übertragern, sodaß die gleichnamige Elektrizität durch die Bürsten je zur zugehörigen Elektrode geht. Bei der Drehung wird dann die entgegengesetzte Elektrizität jeder Belegung durch die andere Bürste zur anderen Elektrode geführt, während zugleich die erste Bürste die darunter befindliche Stelle stärker positiv ladet. So verstärken sich die Ladungen. Die TÖPLERschen Maschinen sind in sehr großer Form ausgeführt, mit zum Teil abgeänderter Konstruktion.[1] Es werden Maschinen fabriziert, die 20 bis 60 rotierende Scheiben auf der Achse sitzen haben, welche sich je zwischen zwei festen Glasscheiben befinden. Eine solche Maschine von 20 Scheiben gibt einen Strom, dessen Stromstärke der Umdrehungsgeschwindigkeit proportional war und bei normalem Gange 0·081 Ampère betrug. Zum Schutz gegen Staub und Feuchtigkeit befinden sich die Scheiben in einem Glasgehäuse, welches durch Gasflammen erwärmt werden kann.

c) Die Wimshurstmaschine[2] ist eine modifizierte TÖPLERsche Maschine, die jetzt vielfach in Gebrauch ist. Zwei Scheiben aus Glas oder Ebonit rotieren in entgegengesetztem Sinne. Auf jeder Scheibe sind eine Anzahl Metallsektoren angebracht. An den horizontalen Radien einer jeden Scheibe sind Metallkämme einander gegenübergestellt, von denen die gleichliegenden zu beiden Seiten der Maschine verbunden sind. Zwei Ausgleicher, Metallstäbe, die im rechten Winkel zueinander stehen und gegen die Spitzenkämme um je etwa 50^0 geneigt stehen, berühren mit Pinseln die Sektoren bei ihrer Rotation. Die Maschine ist eine selbsterregende. Eine zufällige Ladung auf einem Sektor erregt durch Influenz die bei der Rotation bei ihm vorbeigehenden und wenn er durch die Rotation selbst denjenigen Sektoren gegenüber kommt, die gerade durch den Ausgleicher berührt werden, so werden die erregten Influenzelektrizitäten beider Art auf die beiden diametralen, durch den Ausgleicher berührten Sektoren übertragen, und bleiben dort. Bei der weiteren Rotation wirken diese auch wieder erregend und der Vorgang setzt sich dann, sich multiplizierend, fort.

d) Andere Influenzmaschinen von VOSS, KAISER u. s. w. sind wenig in Gebrauch.[3]

---

[1] M. TÖPLER, Elektrotechn. Ztschr. **1.** 56. 1886; Ztschr. f. Elektrotechn. Heft 23 u. 24. 1894. — [2] Elektrotechn. Ztschr. **5.** 321. 1884. G. PELISSIER, Journ. de phys. (2) **10.** 414. 1891. A. GRAY-PELISSIER, Les machines à influence. Gauthier Villars, Paris 1892. DUCRETET, Elektrotechn. Ztschr. **11.** 580. 1890. J. C. PÜRTHNER, Centralz. f. Optik u. Mechanik **13.** 70. 1891. WIMSHURST, Lum. él. **40.** 289. 1891. WIMSHURST, Phil. Mag. **36.** 264. 1893. W. R. PIDGEON, Phil. Mag. **36.** 267. 1893. V. SCHAFFERS, C. R. **119.** 535. 1894; Ann. Chim. Phys. (7) **5.** 132. 1895. Bull. Acad. Belge (3) **34.** 885. 1897. D'ARSONVAL, Séance de la soc. franç. de Physique p. 96. 1897. G. NEGREANU, Beibl. **21.** p. 531. 1897. Mem. Acad. Romani (2) **19.** 1897. LEDUC, L'éclairage électrique **16.** 309. 1898. W. COTTON, The Electrician **44.** 17. 1899. BORDIER, D. R. **132.** 761. 1901. — [3] Literatur über Influenzmaschinen s. in dem angeführten Buche von A. GRAY-PELISSIER. Ferner DINGLERS Journ. **237.** 476. 1880. L. BLEEKRODE, POGG. Ann. **156.** 283. 1875. W. HEMPEL, WIED. Ann. **25.** 487. 1885. J. ELSTER u. H. GEITEL, WIED. Ann. **25.** 493. 1885. E. LOMMEL, WIED. Ann. **25.** 678. 1885. HILLAIRET, Bull. Soc. intern. des Electr. **2.** 324. 1885. W. HOLTZ, Kritik der neueren Influenzmaschinen, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **4.** 57. 1890. P. S. LYKKE, Beibl. **23.** 427. 1899. W. R. PIDGEON, Phys. Soc. London **16.** 253. 1899. Über die Theorie der Influenzmaschinen s. W. VELTMANN, POGG. Ann. **151.** 513. 1874.

e) Über die elektrischen und mechanischen Leistungen von Influenzmaschinen sind eine Anzahl von quantitativen Untersuchungen ausgeführt worden. ROSSETTI[1] fand bei einer HOLTZschen Maschine, daß die zum Drehen verwendete Arbeit der erzeugten Stromintensität proportional war, daß aber die Stromintensität caet. par. schneller wuchs als die Drehungsgeschwindigkeit. Die erzeugte Stromstärke bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit ist von der Feuchtigkeit abhängig, bei größerer Feuchtigkeit geringer. Die erzeugte Stromstärke folgt nach ROSSETTI dem OHMschen Gesetz. Bei maximaler Leistung gibt eine HOLTZsche Maschine etwa 50000 Volt. Der innere Widerstand soll bei kleiner Umdrehungszahl viel größerer sein, als bei großer, z. B. bei zwei Umdrehungen pro Sekunde etwa 2800 Megohm (10^6 Ohm), bei acht Umdrehungen pro Sekunde nur ca. 560 Megohm.

MASCART[2] maß die Zahl der Entladungen, welche bei einer Umdrehung der Maschine stattfanden, wenn die Schlagweite, also auch das Potential verschiedene Werte annahm. Das Produkt aus der Zahl der Entladungen n pro Umdrehung der Maschine in die Schlagweite s entspricht ungefähr dem Produkt eV bei einem Element, gibt also die pro Umdrehung geleistete elektrische Arbeit. Diese erwies sich bei verschiedenen Schlagweiten nahezu konstant. Es war für

	ns bei HOLTZscher Maschine I	ns bei HOLTZscher Maschine II	ns bei HOLTZscher Maschine III	ns bei CARRÉscher Maschine
$s = 2$	2·78	2·78	1·30	0·41
$s = 10$	2·32	2·60	1·27	0·46
$s = 20$	2·60	2·80	—	—

Über die von Influenzmaschinen gelieferten Stromstärken liegen einige Angaben, die natürlich je nach der Behandlung der Maschine, der Feuchtigkeit der Luft, der Art der Maschine sehr verschiedene Resultate geben. F. KOHLRAUSCH[3] fand bei einer HOLTZschen Maschine bei größter Geschwindigkeit einen Strom, der in 40 Stunden 1 ccm Knallgas entwickeln würde (0·04 Milliampère). Die oben erwähnte große 20plattige HOLTZsche Influenzmaschine gibt bis zu 81 Milliampère.

Die bei einer Umdrehung einer Maschine gelieferte Elektrizitätsmenge ist von der Geschwindigkeit der Umdrehung unabhängig.[4] In absoluten elektrostatischen Einheiten war sie bei einer HOLTZschen Maschine ca. 70.10^5 (gleich ca. 23.10^{-4} Coulomb). Sie ist abhängig von der absoluten bezw. relativen Feuchtigkeit. Bei höheren Drucken ist die Leistung größer.[5]

Elektroskope und Elektrometer. Elektrostatische Messungen.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Juni 1902 berücksichtigt.)

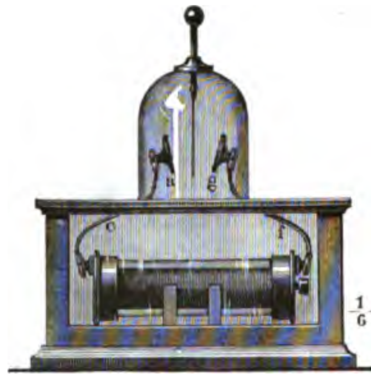
Elektrometer sind Instrumente, welche die Messung von Elektrizitätsmengen und Potentialdifferenzen ermöglichen. Elektroskope sind Instrumente, welche Elektrizitätsmengen oder Potentialdifferenzen anzeigen, ohne jedoch eine Messung derselben direkt zu gestatten. Alle Elektrometer und Elektroskope verwenden

[1] F. ROSSETTI, Nuov. Cim. **12.** 89. 177. 205. 1874; POGG. Ann. **154.** 507. 1875. — [2] E. MASCART, Traité d'Electriciti **2.** 318. 1876. — [3] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **135.** 120. 1868; s. M. ABRAHAM, Journ. d. phys. (3) **1.** 409 1892. — [4] E. RIECKE, WIED. Ann. **13.** 255. 1881; R. KRÜGER, WIED. Ann. **22.** 252. 1884. — [5] W. HEMPEL, WIED. Ann. **25.** 487. 1885.

die Anziehungs- und Abstoßungswirkung, welche elektrisierte Körper nach dem COULOMBschen Gesetz aufeinander ausüben. In den meisten Fällen werden die Elektrometer nur benutzt, um Ladungen oder Potentiale miteinander zu vergleichen, speziell sie auch mit der festgewählten Einheit der Elektrizitätsmenge und des Potentials zu vergleichen und dann so ihre absoluten Werte festzustellen. Dagegen gibt es auch Elektrometer, welche die erwähnten Kräfte direkt im mechanischen Maß zu bestimmen gestatten; diese ergeben also von selbst die Elektrizitätsmengen und Potentiale in elektrostatischem, absolutem Maß. Man nennt diese deshalb absolute Elektrometer.

Von den Elektroskopen ist das einfachste eine pendelnde Hollundermarkkugel, welche leitend an einem Stäbchen befestigt ist, das auf einen elektrisierten Leiter aufgesetzt wird. Durch Leitung wird sie elektrisch und von dem Leiter abgestoßen, wodurch sie sich, je nach der Stärke seiner Ladung, um einen mehr oder minder großen Winkel hebt (HENLEYsches Elektroskop).[1]

Gebräuchlicher, weil empfindlicher, ist das Goldblattelektroskop. Zwei dünne Streifen von Blattgold sind an einem metallischen Stiel befestigt, der an seinem andern Ende eine Kugel oder eine Platte trägt. Der Stiel ist durch den Hals eines Glasgefäßes gesteckt, in dessen Innerm die Goldblättchen schweben, wodurch sie einerseits isoliert, andererseits den Luftströmungen nicht ausgesetzt sind. Der Knopf wird mit dem Körper berührt, dessen Elektrizität angezeigt werden soll. Um etwaige Elektrisierungen der Glashülle, die unkontrollierbar sind, einflußlos zu machen, ersetzte BEETZ[2] die Glashülle durch eine Metallhülle mit Glasfenster. Das Goldblattelektroskop in dieser Form wird jetzt als EXNERsches Elektroskop oft benutzt. In einer runden Metallbüchse mit Glaswänden hängen die Goldstreifchen an einem Stiel mit Knopf. Zwei seitliche verschiebbare Messingplatten lassen sich so zusammenschieben, daß sie die Beweglichkeit der Goldstreifen hemmen, wodurch das Elektroskop auch transportabel wird (s. weiter unten).



Figur 16.

Das Elektroskop von BOHNENBERGER (Figur 16) besteht aus einem einzigen Goldstreifchen, das auch an einem Metallstiel mit Knopf befestigt ist und in einem Gehäuse in der Mitte zwischen zwei Platten vertikal hängt, welche mit den Enden einer ZAMBONIschen (trocknen) Säule (bestehend aus aneinander geschichteten kreisförmigen Gold- und Silberpapierblättchen, die mit ihren Papierseiten aneinander geklebt sind) verbunden und dadurch (die eine positiv, die andere negativ) elektrisch sind. Wird das Goldstreifchen geladen, so wird es von der ungleichnamigen Platte angezogen, von der gleichnamigen abgestoßen. Das Elektroskop gibt also sowohl die Elektrisierung als ihre Art zu erkennen. Das BOHNENBERGERsche Elektroskop wird jetzt in modifizierter Form als HANKELsches Elektroskop benutzt (s. u.). Alle Elektrometer sind natürlich von selbst auch als Elektroskope benutzbar.

Die Elektrometer lassen sich in zwei Klassen teilen. Bei denen der ersten werden zwei isolierte Leiter, beide, mit Elektrizität von dem zu untersuchenden Konduktor versehen, wodurch sie einander abstoßen. Dazu gehören die Drehwage, das Sinuselektrometer, das absolute Elektrometer von THOMSON.

Die Elektrometer der zweiten Klasse enthalten einen durch eine fremde

---

[1] A. M. MAYER, SILL. Journ. (3) **39**. 327. 1890. — [2] E. BEETZ, POGG. Ann. **158**. 320. 1876. Neuere Abänderungen s. HURMUCESCU, Beibl. **25**. 532. 967. 1901.

Quelle stets geladenen Leiter und die zu messende Elektrizitätsmenge wird einem andern Leiter mitgeteilt. Die entstehenden Anziehungs- oder Abstoßungskräfte werden gemessen. Zu diesen gehören das Elektrometer von HANKEL und das Quadrantelektrometer von THOMSON mit seinen Modifikationen. Letzteres läßt sich auch als Instrument der ersten Klasse benutzen.

Sobald man die beiden Leiter, den festen und beweglichen, elektrisiert und dann isoliert, so ist die auf ihnen befindliche Elektrizitätsmenge das Objekt der Messung. Wenn man dagegen diese Leiter (oder einen von ihnen) mit Körpern dauernd verbindet, die bestimmtes Potential haben, sodaß die Leiter auf demselben Potential sind und bleiben, so werden durch die Elektrometer Potentiale gemessen.

Die COULOMBsche Drehwage.

Sie besteht aus einem zylindrischen Glasgefäß, oben mit einer Glasplatte verschlossen, welche eine lange Glasröhre trägt. In der Glasröhre befindet sich ein Draht, der oben an einem Teilkreis befestigt ist, während er unten in der Mitte des Glaszylinders eine horizontale Fassung trägt, durch die der horizontale Wagebalken der Drehwage hindurchgeht. Der Wagebalken betsteht aus einem Schellackzylinder mit angeklebten Glasfäden, und trägt an dem einen Ende eine vergoldete dünne Hollundermarkkugel, an dem andern eine vertikal gestellte kleine Glimmerscheibe. Durch eine seitliche Öffnung der Glasscheibe auf dem Zylinder wird eine Hollundermarkkugel (oder auch Metallkugel), die an einem Glas- oder Schellackstab befestigt ist, bis in die Höhe der beweglichen Kugel eingeschoben. Diese heißt die Standkugel. Die Stellung des Wagebalkens wird entweder auf einer Skala abgelesen, die in dem Glaszylinder eingerissen oder auf ihn aufgeklebt ist, oder sie wird durch ein Fernrohr mit Okularmikrometer beobachtet. Zweckmäßig kann man auch an der Achse des Balkens einen Spiegel befestigen, den man mit Fernrohr und Skala beobachtet. Die Torsion des Fadens wird an dem Torsionskreis oben abgelesen. Standkugel und bewegliche Kugel werden gleichnamig elektrisiert, indem man die bewegliche zuerst mit der elektrisierten Standkugel in Berührung bringt. Wenn zunächst beide Kugeln unelektrisch sind, so möge der Winkel, den der Wagebalken mit dem durch die Standkugel gehenden Radius bildet, gleich φ sein. Werden dann beide Kugeln geladen und bildet nun im Gleichgewicht der Wagebalken den Winkel ϑ mit der Achse, so ist die Entfernung der beiden Kugelmittelpunkte voneinander $2a\sin\frac{\vartheta}{2}$, wenn a den Abstand jeder Kugel vom Zentrum der Drehwage bezeichnet. Ist in dieser Stellung die Kraft zwischen beiden Kugeln F, so ist $F\cos\frac{\vartheta}{2}$, die Kraft senkrecht zum Hebelarm der beweglichen Kugel, also $Fa\cos\frac{\vartheta}{2}$ das Drehungsmoment der Kraft um den Aufhängefaden. Ist M die Direktionskraft des drehbaren Teiles, so ist

$$Fa\cos\frac{\vartheta}{2} = M(\vartheta - \varphi) \quad .$$

M ist bekannt und leicht zu bestimmen. Wenn K das Trägheitsmoment des Wagebalkens und T die Dauer einer Torsionsschwingung ist, so ist

$$M = 4\pi^2\frac{K}{T^2} \quad .$$

Daraus bestimmt man F und da $F = \frac{ee'}{4a^2\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)^2}$ ist, so ergibt sich

$$ee' = 4M(\vartheta - \varphi)\,a\sin\frac{\vartheta}{2}\tang\frac{\vartheta}{2} \quad .$$

Dabei ist jedoch nicht beachtet, daß die geladenen Kugeln auf dem Glasgehäuse Elektrizität influenzieren. Angenähert kann man diesen Einfluß berechnen.[1] Bezeichnet nämlich b den Radius des Gehäuses der Drehwage, so ist die genauere Formel

$$ee' = \frac{M(\vartheta - \varphi)}{a^2 \sin\vartheta \left(\frac{1}{8a^2 \sin^3\frac{\vartheta}{2}} - \frac{1}{b^3}\right)} \quad .$$

Das Elektrometer von DELLMANN[2] mit der Verbesserung von R. KOHLRAUSCH[3] ist äußerlich der Drehwage ähnlich. Ein Metallgehäuse mit oberer Spiegelglasplatte trägt eine Glasröhre, in der oben in einem Torsionskreise ein Glasdraht befestigt ist. Der Glasdraht trägt unten einen geraden Silberstreifen (Nadel) mit kugelförmigen Enden, welcher vor einem Silberstreifen spielt, der isoliert auf dem Boden des Metallgehäuses aufsitzt. Im Boden des Gehäuses ist eine Kreisteilung angebracht. Die Einstellung der Nadel wird durch eine Lupe beobachtet. Den Silberstreifen kann man bis zur Berührung mit der Nadel heben. Beim Gebrauch stellt man die Nadel senkrecht zum Streifen, bringt sie zur Berührung mit dem Silberstreifen und teilt ihnen zusammen Elektrizität mit. Dadurch stoßen sich Streifen und Nadel ab und man muß den Glasdraht um einen Winkel α tordieren, damit Streifen und Nadel einen bestimmten Winkel β miteinander bilden. Bei einer andern Elektrizitätsmenge e_1 muß man den Glasfaden um einen andern Winkel α_1 tordieren. Es ist dann

$$e^2 = \text{konst.}\,(\alpha + \beta) \quad ,$$
$$e_1^2 = \text{konst.}\,(\alpha_1 + \beta) \quad ,$$

also

$$\frac{e}{e_1} = \sqrt{\frac{\alpha + \beta}{\alpha_1 + \beta}} \quad .$$



Figur 17.

Sinuselektrometer von RIESS.

Das Sinuselektrometer von RIESS[4] (Figur 17) benutzt als beweglichen Leiter eine Magnetnadel, die auf der Mitte eines Metallstabes auf einer Spitze drehbar befestigt ist. Der Stab ist durch einen Glaszylinder hindurchgesteckt, an den Wänden eingekittet. Der Glaszylinder ist oben mit einer drehbaren Metallplatte verschlossen und sitzt unten drehbar auf einer Kreisteilung auf. Beim Gebrauch wird der Stab und mit ihm die Magnetnadel elektrisiert und diese wird dadurch aus ihrer früheren Standlage um einen Winkel abgelenkt. Man dreht nun den ganzen Zylinder mit dem Stabe nach, sodaß die Nadel wieder dieselbe Lage gegen den Stab hat, wie

[1] J. C. MAXWELL, Treatise on Electricity **1.** 342 (deutsche Ausgabe). — [2] F. DELLMANN, POGG. Ann. **55.** 301. 1848; **86.** 524. 1852. Ähnliches: L. PALMIERI, Att. Accad. Napoli 7. 1. 1877. — [3] R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **72.** 1847; **74.** 1848. — [4] P. T. RIESS, POGG. Ann. **96.** 513. 1855.

früher. Ist φ der Winkel, um den der Zylinder nachgedreht wurde, so wirkt der Erdmagnetismus mit einer Kraft, die proportional $\sin\varphi$ ist, auf die Nadel, es ist also

$$e^2 = C\cdot\sin\varphi \quad \text{und} \quad e_1{}^2 = C.\sin\varphi_1 \quad ,$$

wenn C eine Konstante, e und e_1 zwei Ladungen des Systems sind. Also ist

$$\frac{e}{e_1} = \sqrt{\frac{\sin\varphi}{\sin\varphi_1}} \quad .$$

Diese Apparate isolieren also die Elektrizitätsmengen, welche auf das bewegliche System übergeführt sind und messen daher direkt die Ladungen.

Elektrometer von HANKEL.

Von den Elektrometern der zweiten Art ist das HANKELsche das einfachste.[1] Es ist ein zum Messen eingerichtetes BOHNENBERGERsches Elektroskop. Ein Goldplättchen befindet sich zwischen Metallplatten, welche mit den Polen einer Batterie von 100—200 Volt Spannung verbunden sind. Die Metallplatten lassen sich durch eine Mikrometerschraube auf einer Teilung verschieben, sodaß sie einander genähert oder voneinander entfernt werden können. Die Stellung des Goldblattes wird durch ein Mikroskop mit Okularmikrometer beobachtet. Das Goldblatt ist ziemlich lang und an einem Metallstab befestigt, der aus dem Gehäuse des Elektrometers herausragt und einen Knopf trägt, durch den er mit dem Untersuchungskörper verbunden werden kann. Zwischen Säule und Platten befindet sich noch ein isolierter Kommutator, um die Art der Elektrizität auf den Platten wechseln lassen zu können. Die Platten befinden sich auf einem bestimmten Potential. Das Goldblatt erhält eine Elektrizitätsmenge, die dem Potential des Untersuchungskörpers proportional ist. Der Ausschlag des Goldblättchens, der immer klein bleibt, ist daher dem Potential des untersuchten Körpers proportional. Das Goldblättchen stellt sich fast aperiodisch in seine jeweilige Gleichgewichtslage ein. Das Instrument hat eine äußerst geringe Kapazität.

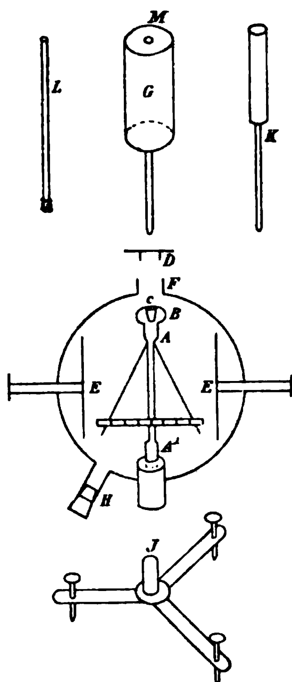
Das EXNERsche Elektroskop.

Das oben beschriebene einfache Goldblattelektroskop in EXNERscher Form ist auch als Messinstrument eingerichtet[2] und wird namentlich jetzt für Messungen der atmosphärischen Elektrizität mehrfach benutzt. Die Form, welche ihm von ELSTER und GEITEL[3] gegeben ist, ist in Figur 18 schematisch abgebildet. Eine metallische Trennungsplatte A, an der zwei Aluminiumstreifen hängen, ist unten in einen starken, gefirnißten Ebonitpfropfen bei A' eingesteckt. EE sind zwei seitliche Backen, welche zusammengeschoben werden, wenn das Instrument transportiert wird. Die Zwischenplatte A endet oben in eine kleine Kugel B mit konischer Bohrung c. Das Gehäuse kann durch den Deckel D geschlossen werden. Beim Gebrauch wird durch die Öffnung F des Gehäuses ein Metallstift, einer von den drei oben gezeichneten, in die Bohrung eingesteckt. Dieser und mit ihm die Zwischenplatte und die Aluminiumstreifen werden geladen. Die Divergenz derselben wird an der Skala abgelesen. Bei H kann etwas Natrium zum Austrocknen des Apparates eingeführt werden. Dieser Apparat dient hauptsächlich zu Versuchen über die Zerstreuung der Elektrizität in freier Luft, resp. in durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen ionisierter Luft.

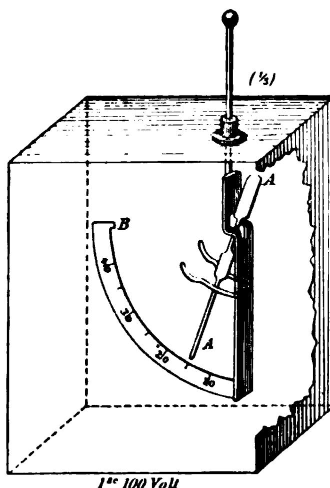
---

[1] W. HANKEL, Abh. d. Sächs. Ges. d. Wissensch. **5**. 392.; **9**. 5. 1850. Über die Berechnung s. F. KOLACZEK, WIED. Ann. **28**. 525. 1886. Die Instrumente werden von STÖHRER und Sohn in Leipzig verfertigt. — [2] F. EXNER, Wien. Ber. **95**. II. 1088. 1887. — [3] J. ELSTER u. H. GEITEL, DRUDES Ann. **2**. 427. 1900; Physik. Ztschr. **1**. 11. 1899; Terrestrical Magnetism and Atmospheric Electricity **4**. 213. 1899.

Auf demselben Prinzip der Abstoßung gleich geladener leichter Körper beruhen die einfachen und praktischen Vorlesungselektrometer von BRAUN,[1] welche in Figur 19 abgebildet sind. Die Abstoßung der beweglichen leichten Aluminiumnadel A durch den festen, oben mit einer Kugel versehenen Streifen, die beide zusammen mit einer Elektrizitätsquelle in Verbindung gesetzt werden, wird an der Skala B abgelesen.



Figur 18.



Figur 19.

Diese wird durch besondere Messungen in Volt geaicht. Namentlich für Versuche über Reibungselektrizität sind diese Elektrometer sehr geeignet.[2]

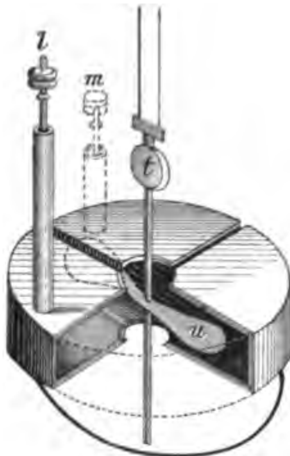
Quadrantelektrometer von W. THOMSON (Lord KELVIN).

Das Quadrantelektrometer von W. THOMSON,[3] das empfindlichste und am meisten benutzte Elektrometer, hat folgende Einrichtung. Eine zylindrische Kapsel aus Messing, (Figur 20), ist in vier Quadranten zerschnitten, welche durch Glasstäbe in dem Apparat befestigt sind. Drei Quadranten sind fest, der vierte läßt sich mikrometrisch verschieben. Innerhalb der Quadranten schwingt eine lemniskatenförmig geschnittene Nadel M aus Aluminiumblech, welche an einem feinen Kokonfaden aufgehängt ist, der einen kleinen Spiegel trägt zur Beobachtung mit dem Fernrohr oder in der THOMSONschen Konstruktion zur Entwerfung des Bildes einer Lampe auf eine Skala. Unterhalb der Nadel, als Verlängerung des Kokons, befindet sich ein Platindraht, der in Schwefelsäure taucht. Je zwei gegenüberstehende Quadranten sind miteinander und mit je einem Knopf l, m verbunden, der auf dem Deckel des Apparates steht. Durch diese Knöpfe werden die Quadranten mit den beiden Leitern verbunden, deren Potentialdifferenz gemessen werden soll, von denen der eine auch die Erde sein kann. Um der Nadel eine feste Ruhelage zu geben, ist an dem Spiegel ein kleiner Magnet befestigt, welcher durch einen äußeren Magneten so gerichtet werden kann, daß die Nadelmitte gerade durch den Schlitz zwischen je zwei Quadranten geht. Die

---

[1] F. BRAUN, WIED. Ann. **31.** 856. 1887; **44.** 771. 1891. — [2] S. a. TH. SCHWEDOFF, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **5.** 235. 1892. — [3] W. THOMSON, Reprint of Papers on Electrostatics and Magnetism, p. 257. 260—312. London 1872.

Nadel wird stets auf einem konstanten hohen Potentialniveau gehalten. Das hat THOMSON dadurch erreicht, daß er den ganzen Apparat in eine Glasglocke setzte, welche unten die Schwefelsäure enthält, außen mit Stanniol beklebt war, und so eine Leydener Flasche bildete, die durch einen in die Schwefelsäure tauchenden Draht von außen geladen werden konnte. Von der Schwefelsäure ging dann die Ladung durch den Draht zur Nadel. Zugleich dient die Schwefelsäure zur Dämpfung der Nadelschwingungen. Die Leydener Flasche behält, einmal geladen, ihre Ladung lange bei. Das Glas, aus welchem sie in der Originalform besteht, isoliert außergewöhnlich gut. Bei andern (nicht den Original-)Quadrantelektrometern wird das hohe Potential der Nadel dadurch hervorgebracht, daß man einen Pol einer vielpaarigen Säule mit der Schwefelsäure verbindet, den andern ableitet. Dann sind die Quadranten auch nicht in einer Leydener Flasche befestigt, sondern stehen in einem Glase oder Metallgehäuse.



Figur 20.

Bei dem originalen THOMSONschen Elektrometer ist noch eine Vorrichtung angebracht, um das Potential der inneren Belegung der Flasche und damit der Nadel auf konstantem Niveau zu erhalten und dies zu erkennen. Das erste erreichte THOMSON durch den Replenisher (Füllapparat), der auf p. 53 beschrieben und erklärt ist. Um die Konstanz der Ladung zu prüfen, ist die innere Belegung der Flasche verbunden mit einem Prüfelektrometer, bestehend aus einer kreisförmigen Metallplatte und einem darüber befindlichen Aluminiumblech, welches in einen langen Hebel ausläuft. Der Hebel trägt, wie beim Schutzringelektrometer näher besprochen werden wird, ein Haar, das zwischen zwei Marken einsteht, wenn die Ladung unverändert geblieben ist. Der Replenisher wird so lange gedreht, bis diese Einstellung erfolgt ist.

Ist V das Potential der Nadel, V_1 und V_2 die Potentiale der beiden Quadrantenpaare, so ist die Ablenkung der Nadel[1]

$$D = (V_1 - V_2)\,[V - \tfrac{1}{2}(V_1 + V_2)] \quad .$$

Ist nun V sehr groß gegen $V_1 + V_2$, so ist

$$D = (V_1 - V_2)\,V \quad .$$

und bei zwei verschiedenen Potentialdifferenzen $V_1 - V_2$ und $V_1' - V_2'$ sind die entsprechenden Drehungen der Nadel D und D_1.

$$D = (V_1 - V_2)\,V \quad , \qquad D_1 = V_1' - V_2')\,V \quad .$$

Ist das eine Quadrantenpaar (II) zur Erde abgeleitet, so ist

$$D = V_1\,V \quad , \qquad D_1 = V_1'\,V \quad ,$$

also

$$\frac{D}{D_1} = \frac{V}{V_1'} \quad .$$

V_1 bezw. V_1' ist das Potential des Leiters, wenn dieser mit dem Quadrantenpaar verbunden ist. Es sei K' die Kapazität des Leiters, K'' die des betreffen-

[1] J. C. MAXWELL, Treatise 1. 353 (Deutsche Ausgabe).

den Quadrantenpaares, A das gesuchte Potential des Leiters ohne Verbindung mit den Quadranten, A' das der Quadranten, so ist

$$V_1 = \frac{KA + K'A'}{K + K'} \quad ,$$

also

$$A = V_1 + \frac{K'}{K}(V_1 - A') \quad .$$

Ist also K groß gegen K' oder $V_1 - A'$ sehr klein, so ist $A = V_1$.

Über die verschiedenen Schaltungsweisen der Quadranten und der Nadel liegt eine Untersuchung von Hallwachs vor.[1]

Diese Schaltungen sind:

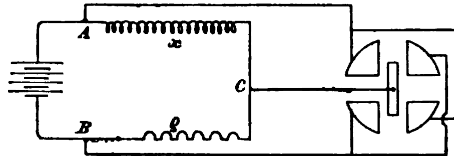
1. Die Doppelschaltung. Die zu messende Elektrizitätsquelle wird mit der Nadel und dem einen Quadrantenpaar verbunden. Das andere Quadrantenpaar wird zur Erde abgeleitet.

2. Die Nadelschaltung. Die beiden Quadranten werden auf entgegengesetzt gleiche Potentiale gebracht, die Nadel wird zur Erde abgeleitet.[2]

3. Die Quadrantschaltung. Die Nadel wird auf das zu messende Potential gebracht, die Quadranten abgeleitet.

Bei diesen Schaltungen sind nur die zu messenden Potentiale, kein fremdes Hilfspotential verwendet. Durch Anwendung eineshohen Hilfspotentials kann natürlich die Empfindlichkeit des Instrumentes wesentlich gesteigert werden.

4. Endlich kann das Quadrantelektrometer auch in Differentialschaltung[3] benutzt werden, wie Fig. 21 zeigt. Dabei ist es natürlich auch für Wechselströme geeignet.



Figur 21.

Das Quadrantelektrometer von Thomson hat eine große Zahl von Abänderungen seiner Konstruktion erfahren. Die bei allen Konstruktionen eingehaltene Abänderung ist zunächst die, daß die Leydener Flasche des originalen Thomsonschen Apparates fortgelassen wurde. Es wird vielmehr immer die Verbindung der Nadel mit einer galvanischen Batterie (Wasserbatterie, Akkumulatorenbatterie) in Aussicht genommen.

Die hauptsächlichsten Konstruktionen sind im folgenden zusammengestellt.

Das Marcartsche Elektrometer. Die Quadranten sind wie bei Thomson durch Glasstäbe an dem metallischen Deckel befestigt. Die Nadel ist bifilar aufgehängt, wodurch ihre Ruhelage unabhängig von einem Magneten gesichert ist. Die Dämpfung geschieht durch ein in Schwefelsäure eintauchendes Blech, das an dem Ende der Nadelachse befestigt ist. Der ganze Apparat ist in einem Metallgefäß eingeschlossen.

Das Elektrometer von Kirchhoff (Desaga, Wiedemann,[4] Stöhrer die Konstruktion ist wohl unabhängig von mehreren ausgeführt worden). Die Quadranten sind nicht am Deckel, sondern am Boden des Apparates auf Glasfüßen befestigt. Die Aufhängung ist bifilar.

Hallwachs[5] hat dabei die bifilare Aufhängung an Kokonfäden durch unifilare Aufhängung an einen 0·077 mm dicken Eisendraht ersetzt, der zugleich die Zuleitung der Elektrizität zur Nadel besorgt.[6]

---

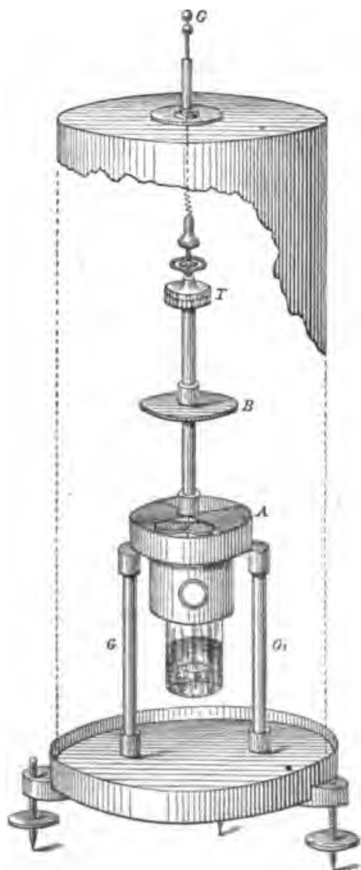
[1] W. Hallwachs, Wied. Ann. **29**. 1. 1886.; s. a. Chauveau, Journ. de Phys. (3) **9**. 524. 1900. — [2] S. a. M. Gouy, Journ. de phys. (2) **7**. 97. 1880; C. R. **110**. 1125. 1890. — [3] R. Arno, Rend. Acc. Lincei (5) **3**. II. 152. 1894. H. Eisler, Elektrot. Ztschr. **16**. 255. 1895. — [4] G. Wiedemann, Elektrizität **1**. 171. 1891. — [5] W. Hallwachs, Wied. Ann. **29**. 301. 1886. — [6] Ähnlich M. Gouy, C. R. **110**. 1125. 1890.

Himstedt[1] verwendet einen versilberten Quarzfaden zur Zuleitung[2] und wendet mehrere Nadeln an (Multizellularinstrumente), wie schon früher Guglielmo[3] und Lord Kelvin und neuerdings auch Haga.[4]

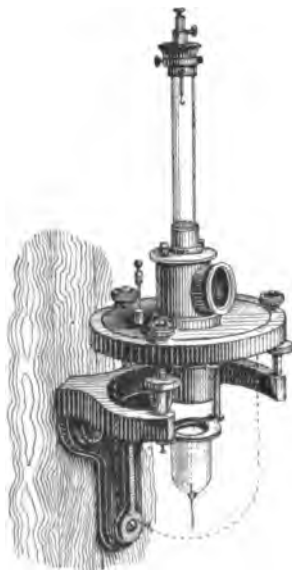
Blondlot und Curie[5] hängen die Nadel an einen 0·02 mm dicken Platindraht. Statt vier Quadranten benutzen sie zwei Halbkreise aus magnetischem Stahl, um die Schwingungen zu dämpfen.[6]

Andere Einrichtungen zur magnetischen Dämpfung geben Donàti,[7] Carpentier,[8] Gerard,[9] Ledeboer,[10] Villari,[11] Haga[12] an.

Das Reflexionsgalvanometer von Righi[13] (Figur 22) benutzt keine Hilfsbatterie, ist daher hauptsächlich nur für höhere Potentiale brauchbar (einige 100 oder 1000 Volt). Eine metallische Büchse *A*, auf Glasfüßen ruhend, enthält oben zwei Ausschnitte von 120°. Sie trägt eine Messingröhre mit Torsionskreis *T*. An ihr ist ein Silberdraht befestigt, der die Nadel trägt und in der Verlängerung einen Spiegel. Dieser befindet sich in einem durch Bajonettverschluß an die Büchse angesetzten Gefäß, in das unten ein Glas mit Schwefelsäure zur Dämpfung der Schwingungen eingesetzt ist. Eine kreisförmige



Figur 22.



Figur 23.

Glimmerplatte an dem Spiegelträger bewirkt die Dämpfung. Ein großer Zinkkasten wird über den Apparat geschoben. Dieser trägt oben isoliert, in einer Glasplatte,

[1] F. Himstedt, Wied. Ann. **50**. 752. 1890. — [2] S. auch H. Haga, Handelinger van het 5te Natur. Congres Amsterdam 1895. — [3] G. Guglielmo, Riv. Scient. Industr. 1887; Nuov. Cim. **29**. 161. 1891. Das Instrumenr soll $^1/_{80}$ Millivolt messen. — [4] H. Haga, Zittingsversl. Ak. de Wet. Amsterdam 1898/99. 79. — [5] P. Curie, Lum. él. **22**. 178. 1886; C. R. **101**. 864. 1884. — [6] S. Morelli, Mem. di Torino **24**. 22. 1888. — [7] L. Donati, Mem. della Acc. di Bologna (2) **15**. 90. 1876; (8) **8**. 327. 1888; Rendic. di Bologna p. 92. 1886. — [8] Carpentier, C. R. **104**. 1694. 1887. — [9] L. Gerard, Lum. él. **25**. 117. 1887. — [10] P. H. Ledeboer, Lum. él. **22**. 145. 1886; C. R. **105**. 571. 1887. — [11] E. Villari, Nuov. Cim. (3) **32**. 239. 1893. — [12] H. Haga, l. c. — [13] A. Righi, Rendic. di Bologna (3) **7**. 193. 1876. G. Quincke, Wied. Ann. **19**. 564. 1883.

einen Zuleitungsstab mit Knopf, der durch eine Spiralfeder den Torsionsknopf berührt. Der Zinkkasten wird zur Erde abgeleitet, der Knopf C wird an das zu messende Potential angelegt.

HALLWACHS[1] gab die versilberten Quarz- und Glasfäden bei seinem neuesten Instrument zu Gunsten eines $^1/_{40}$ mm dicken Platindrahts (von HERÄUS) auf, welcher in einer Doppelhülle aus Silber und Kupfer gezogen ist. Dieser Draht ist nachwirkungsfrei. Statt der magnetischen Dämpfung verwendete er eine regulierbare Luftdämpfung, die nahezu Aperiodizität liefert.

ELSTER und GEITEL[2] haben an dem Quadrantelektrometer einige Abänderungen angebracht, durch welche man die Dämpfung, die Einstellung der Nadel, die Torsion der Suspensionsvorrichtung und die Austrocknung des inneren Raumes unabhängig voneinander regulieren kann.

DOLEZALEK und NERNST[3] benutzen als Nadel des Quadrantelektrometers eine Trockensäule, wodurch die Ladebatterie fortfällt und wodurch die Aufhängung mittels eines Quarzfadens geschehen kann. Das eine Metallpapier der Trockensäule ist durch Papier mit Bleisuperoxyd ersetzt, wodurch sie sehr konstant bleibt. Für 0·01 Volt erhält man 100—200 Skalenteile. DOLEZALEK hat das Instrument neuerlich abgeändert.[4] Die Nadel (Bisquit aus Silberpapier) ist an Quarz aufgehängt, welcher durch Eintauchen in Chloralcalciumlösung genügend leitend gemacht wird. 1 Skalenteil gibt noch bis zu $5 \cdot 10^{-5}$ Volt an.

Bei dem Zylinderquadrantelektrometer von EDELMANN (Figur 23) sind die Quadranten zylindrisch in die Länge gezogen und die Nadel hat zwei den Quadranten parallele zylindrisch gebogene Endflächen. Die Dämpfung wird durch Schwefelsäure bewirkt. Ein kleiner Magnet gibt der Nadel die Nullstellung. Unifilare Aufhängung.[5]

Für die Bedürfnisse der Technik zur Messung hoher Gleichstrom- oder Wechselstromspannungen hat zuerst Lord KELVIN das Quadrantelektrometer als elektrostatisches Voltmeter umgeformt.[6] Dabei ist die Nadel vertikal gestellt, sodaß sie auf einer horizontalen Schneide sich dreht. Sie bewegt sich innerhalb zweier Metallsektoren von 60^0 und trägt einen Zeiger, der vor einer Skala spielt. Als Gegenkraft, gegen die elektrostatische Abstoßungskraft, dient ein bei der Bewegung der Nadel gehobenes Gewicht. Verschieden große solche Gewichte bringen verschiedene Empfindlichkeit hervor. Die Schwingungen der Nadel werden von Hand durch einen den Zeiger berührenden Faden gedämpft. Dasselbe Prinzip liegt den von SIEMENS & HALSKE, HARTMANN & BRAUN u. a. konstruierten elektrostatischen Voltmetern zu Grunde. Letztere haben auch nach dem Vorgang von Lord KELVIN eine Reihe solcher Quadranten übereinander angebracht und eine Anzahl Nadeln auf gemeinschaftlicher Achse montiert in dem Multizellularvoltmeter.[7]

Plattenelektrometer.

Während bei dem Quadrantelektrometer die Nadel parallel zu den geladenen Quadranten sich bewegt und zwar infolge der Unsymmetrie, die entweder durch die verschiedenen Vorzeichen der Ladung der Quadranten hervorgebracht wird,

---

[1] W. HALLWACHS, WIED. Ann. **55.** 170. 1895. Das Instrument wird von STIEBBERITZ in Dresden verfertigt. — [2] J. ELSTER u. H. GEITEL, WIED. Ann. **64.** 610. 1898. — [3] F. DOLEZALEK u. W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochemie **3.** 1. 1891; Ztschr. f. Istrumentenk. **17.** 65. 1897. — [4] F. DOLEZALEK, Verh. Phys. Ges. **3.** 18. 1901. Ztschr. f. Instrumentenk. **21.** 345. 1901. Das Instrument wird von G. BARTELS in Göttingen hergestellt. — [5] S. a. CARPENTIER, C. R. **104.** 1694. 1887. — [6] Beschrieben von LEDEBOER, Lum. él. **22.** 145. 1886. S. den Katalog von WHITE in Glasgow. Ferner Lord KELVIN, Lum. él. **43.** 326. 1892. Elektrot. Ztschr. **13.** 700. 1892; s. a. W. AYRTON u. P. MATHER, Lum. él. **41.** 276. 1891. F. SWINBURNE, The Electrician **32.** 353. 1894. G. BENISCHKE, Elektrost. Ztschr. **22.** 265. 1901. — [7] S. die Preisverzeichnisse von SIEMENS u. HALSKE, Berlin, bezw. HARTMANN u. BRAUN, Frankfurt a./M.

oder die durch verschiedenartige Gestaltung der Quadranten (Metall und Ausschnitte) erzeugt wird, kann man auch in dem homogenen Feld eines Kondensators Drehungen eines Körpers hervorbringen, wenn dieser geneigt gegen die Kraftlinien des Kondensators liegt, Drehungen, die dem Quadrat der Potentialdifferenz der Platten proportional sind. Ein solches Elektrometer wurde von GRAETZ und FOMM[1], als dielektrischer Spannungsmesser, angegeben. Eine Scheibe oder ein Stäbchen aus Schwefel, Ebonit, Schellack hängt unifilar oder bifilar in dem Zwischenraum eines KOHLRAUSCHschen Kondensators so, daß die Normale der Scheibe oder die Achse des Stäbchens unter 45° gegen die Kraftlinien geneigt ist. Bei Ladung der Platten drehen sich Scheibchen bezw. Stäbchen so, daß sie sich mit ihrer größten Ausdehnung in die Richtung der Kraftlinien zu stellen suchen. Durch Spiegel und Skala wird die Drehung beobachtet. Es kann ein Flügel zur Flüssigkeitsdämpfung angebracht werden.[2] Statt eines dielektrischen Drehkörpers kann auch ein metallischer angewendet werden.[3] Bei großer Spannungsdifferenz der Platten müssen im Falle eines metallischen Drehkörpers die Platten solchen Abstand haben, daß ihre halbe Entfernung größer als die Schlagweite ist (da zwischen dem metallischen Drehkörper und jeder der Platten sonst die Funken überspringen), während bei einem dielektrischen Drehkörper die ganze Entfernung der Kondensatorplatten größer als die Schlagweite sein muß.

Ein Plattenelektrometer mit metallischem Drehkörper wurde von BJERKNES,[4] ein ähnliches von EBERT und HOFMANN[5] angegeben und von EDELMANN konstruiert. Durch Verstellung der Platten und durch Verstellung der bifilaren Aufhängung des Drehkörpers läßt sich die Empfindlichkeit des Instrumentes regulieren.[6]

Absolute Elektrometer.

Die bisher beschriebenen Elektrometer dienen hauptsächlich zum Vergleich von Elektrizitätsmengen und Spannungen. Sie müssen durch besondere Messungen geaicht werden. Diejenigen Elektrometer, welche die Messung von Elektrizitätsmengen oder Spannungen in absolutem Maß auszuführen gestatten, nennt man absolute Elektrometer.[7] Das eben angeführte Plattenelektrometer ließe sich auch als absolutes Elektrometer einrichten.

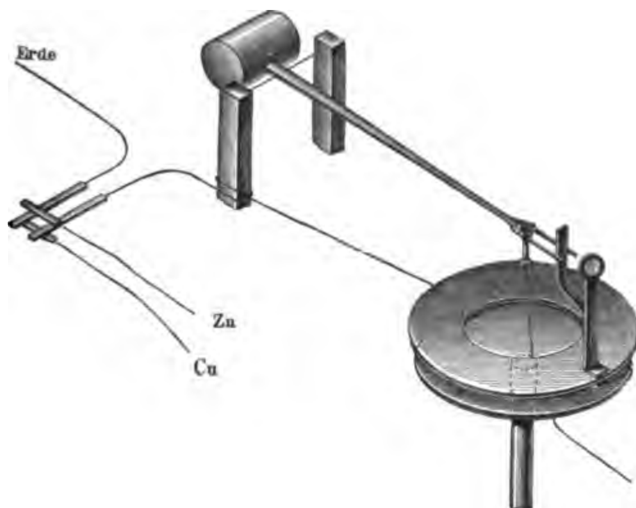
Absolutes Schutzringelektrometer von THOMSON.

Dieses Elektrometer dient dazu, um Elektrizitätsmengen in absolutem Maß aus der Kraft zu bestimmen, mit der sie sich anziehen oder abstoßen. Wenn zwei Metallscheiben mit verschiedenem Potential einander sehr nahe gebracht werden, so ist die Elektrizität auf beiden fast allein auf den einander zugewendeten Flächen vorhanden und dort gleichförmig verteilt, bis auf ein kleines Stück in der Nähe des Randes. Die Ladung E jeder Scheibe ist dann proportional ihrer Größe F, ferner der Potentialdifferenz gegen die andere Scheibe $V_1 - V_2$ und umgekehrt proportional dem Abstand der Scheiben d, also

$$E_1 = \frac{F_1(V_1 - V_2)}{4\pi d} , \qquad E_2 = \frac{F_2(V_2 - V_1)}{4\pi d} .$$

[1] L. GRAETZ u. L. FOMM, Ber. d. Münch. Akadem. 1893. Juli u. November; auch WIED. Ann. **53.** 85. 1893; s. auch L. LOMBARDI, Nuov. Cim. (4) **2.** 360. 1895. — [2] R. FELLINGER, DRUDES Ann. **7.** 333. 1902. — [3] L. GRAETZ u. L. FOMM, WIED. Ann. **56.** 635. 1894. — [4] BJERKNES, WIED. Ann. **48.** 594. 1893. — [5] H. EBERT u. M. W. HOFMANN, Ztschr. f. Instrumentenk. **14.** 1. 1898. — [6] Ein namentlich zur Messung von Kontaktpotentialdifferenzen geeignetes Elektrometer hat C. CHRISTIANSEN, WIED. Ann. **48.** 726. 1893 angegeben. In diesem hängt zwischen zwei geladenen Kondensatorplatten eine Doppelplatte aus zwei verschiedenen Metallen, welche vermöge ihrer Kontaktpotentiale geladen ist. — [7] S. über die Theorie J. PIONCHON, Journ. de phys. (2) **1.** 231. 1890; Beibl. **14.** 808. 1890.

Um nur den gleichförmig geladenen Teil zu beuntzen, machte THOMSON[1] den zentralen Teil der einen Scheibe allein beweglich, während der übrige Teil fest bleibt und einen Schutzring bildet. Der Apparat (Figur 24) besteht also aus einer festen Platte, die auf einem Ebonitstab ruht, welcher durch eine Mikrometerschraube auf- und abbewegt werden kann. Ihr parallel befindet sich die obere Platte, bestehend aus dem Schutzringe, der befestigt, und aus der beweglichen Platte, die an einem Wagebalken an drei Fäden aufgehängt ist. Der Wagebalken ist durch ein Gegengewicht äquilibriert. Sein Ende, an dem die bewegliche Scheibe hängt, ist gabelförmig gestaltet und über der Gabel ist ein feines Haar gespannt, das durch eine Lupe beobachtet und zwischen zwei Punkte auf einer Emailplatte eingestellt wird. Dies kann auf weniger als 0·005 mm genau gemacht werden. Diese Einstellung dient dazu, um die bewegliche Scheibe immer genau in der Ebene des Schutzringes zu haben. Diese Lage nennt man Visierlage. Auf den Ring ist ein Metallgehäuse gesetzt, welches die bewegliche Scheibe umgibt. Ring, Gehäuse und bewegliche Scheibe sind leitend verbunden, aber von den übrigen Teilen des Apparates isoliert.



Figur 24.

Um die Potentialdifferenz zweier Leiter absolut zu messen, kann man die beiden Platten je mit einem der Leiter verbinden. Man hebt das Gewicht G ab, das die Platte in der Visierlage hält, und schraubt die feste Scheibe so lange in die Höhe, bis sie durch die elektrische Anziehung die bewegliche Scheibe wieder in die Visierlage gezogen hat. In dieser Stellung ist die elektrische Anziehung gleich diesem Gewicht G (d. h. der Masse M mal der Beschleunigung g). Die Anziehungskraft ist aber, wenn F die Fläche der beweglichen Scheibe, V die gesuchte Potentialdifferenz, d der Abstand ist, gleich

$$\frac{V^2 F}{8\pi d^2},$$

also wird

$$V = d\sqrt{\frac{8\pi G}{F}}.$$

Der Abstand d wird dadurch bestimmt, daß man die Stellung der Mikrometerschraube abliest, wenn die feste Schraube bis ganz zur Berührung mit der beweglichen und dem Schutzring gehoben ist und davon abzieht die Stellung der Schraube bei der jeweiligen Messung. Damit die elektrische Anziehung hinreichend groß sei bei nicht zu geringem Abstand der Platten, verbindet aber THOMSON vielmehr Schutzring und bewegliche Platte mit einer konstant geladenen

[1] W. THOMSON, Reprint. of Papers. p. 281. Diese Apparate von THOMSON werden von WHITE in Glasgow in vortrefflicher Weise ausgeführt.

Leydener Flasche und zwar bildet, wie in seinem Quadrantelektrometer, das Gehäuse des Elektrometers selbst die Flasche. Um ihre Ladung konstant zu erhalten, ist dann noch ein Replenisher angebracht und zur Erkennung der Konstanz ein Prüfelektrometer, wie beim Quadrantelektrometer beschrieben wurde. Die feste Platte wird dann mit dem Körper verbunden, dessen Potential gemessen werden soll. Es ergibt sich aus dem äquilibrierenden Gewicht und dem Abstand *d* der absolute Wert der Differenz dieses Potentials gegen das der Leydener Flasche. Man kann auf diese Weise dann andere Elektrometer mit diesem absoluten graduieren. Ähnliche Elektrometer sind in Thomson, Reprint. of Papers, p. 292 ff., beschrieben.[1] Cardani[2] äquilibriert die Plattenanziehung durch hydrostatischen Druck.

Zylinderelektrometer von Bichat und Blondlot.

Das absolute Elektrometer von Bichat-Blondlot[3] besteht aus zwei koachsialen Zylindern, von denen der äußere fest ist, während der innere in der Mitte seiner Länge auf einem Systeme zweier gekreuzter Schneiden ruht, durch die er von einer empfindlichen Milligrammwage getragen wird. Mit diesem Zylinder ist eine Platte verbunden, auf welche Gewichte gelegt werden, die die Anziehung der beiden Zylinder äquilibrieren. Das Gewicht *G*, welches bei einer Potentialdifferenz *V* der beiden Cylinder die Anziehung äquilibriert, ist bestimmt durch

$$G = \frac{V^2}{4L\frac{R}{r}g},$$

worin ~~*L* die Länge des Zylinders,~~ *R* und *r* die beiden Radien sind. Auch ohne Gewichte kann man aus der Neigung des Wagebalkens die Potentiale messen. Man kann auch den Zylinder *A* durch eine fremde Quelle auf hohes Potential, den Zylinder *B* auf das zu messende Potential bringen. Es lassen sich Potentiale von 16 bis über 100 elektrostatische Einheiten (5000—30000 Volt) entsprechend einer Schlagweite von 1—22 mm Länge mit dem Apparat messen.

Andere absolute Elektrometer von Lippmann[4] und von Wright[5] haben bisher keine Anwendung gefunden.[6]

Galvanometrische Spannungsmesser.

Die Potentialdifferenzen an zwei Stellen eines von einem Strom durchflossenen Leiters lassen sich mittels eines der obigen, genügend empfindlichen Elektrometers messen. Gewöhnlich werden aber für diesen Zweck nicht elektrostatische, sondern galvanometrische Apparate benutzt. Ein jedes Galvanometer im Nebenschluß an zwei Stellen *a* und *b* eines Stromkreises angelegt, wird von einem

---

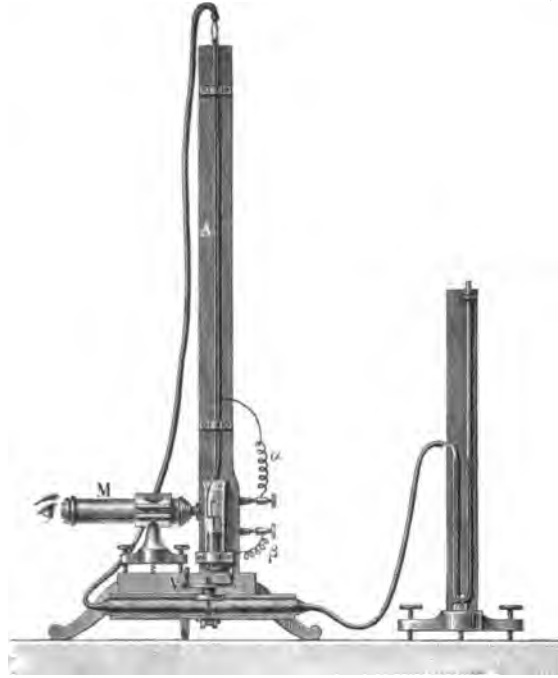
[1] S. G. Jaumann, Wien. Ber. (2) **95.** 651. 1887. J. Pionchon, Journ. de phys. (2) 9. 231. 1890. S. auch das Schraubenelektrometer von Thomson (long range electrometer) bei G. Quincke, Wied. Ann. **19.** 560. 1883, welches nur in konstruktiven Einzelheiten von dem Schutzringelektrometer abweicht, ferner A. M. Meyer, Sill. Journ. (3) **39.** 413. 1890. H. Abraham u. J. Lemoine, C. R. **120.** 726. 1895. A. Perot u. Ch. Fabry, Journ. de Phys. (3) **7.** 817. 1898. — [2] P. Cardani, Acc. dei Lincei **7.** 259. 1891. — [3] E. Bichat u. R. Blondlot, Journ. de phys. (2) **5.** 325. 437. 1886; Arch. sc. phys. et nat. (3) **28.** 40. 1892; Physikalische Revue **2.** 360. 1892. Der Apparat wird von der Société genevoise pour la construction des instruments de physique ausgeführt. — [4] G. Lippmann, C. R. **102.** 666. 1886. — [5] Wright, Zentralblatt für Elektrotechnik **10.** 154. 1888; Beibl. **12.** 367. 1888. — [6] Weitere Literatur über absolute Elektrometer: G. Jaumann, Wien. Ber. **101.** 83. 1892; P. Curie, C. R. **115.** 1068. 1892; G. Guglielmo, Acc. dei Lincei (5) **2.** 178. 893; A. H. Borgesius, Ztschr. für Instrumentenkunde **14.** 438. 1898; M. Abraham u. V. Lemoine, Journ. de phys. (3) **4.** 466. 1895; F. Pockels, Verh. Naturf., p. 56. Braunschweig 1897.

Strom i durchflossen, der sich aus der Potentialdifferenz $A-B$ der beiden Stellen und dem Widerstand w des Galvanometers bestimmt zu

$$i = \frac{A-B}{w} \quad .$$

Ist i in Ampère, w in Ohm bekannt, so folgt daraus $A-B$ in Volt. Die zu diesem Zweck im Nebenschluß angewendeten Galvanometer heißen Voltmeter. Um durch Anlegen des Voltmeters die vorhandene Potentialdifferenz möglichst wenig zu ändern, muß es einen sehr großen Wert haben.

Ein spezielles, für kleine Potentialdifferenzen in einem Stromkreis geeignetes Voltmeter ist das Kapillarelektrometer von LIPPMANN.



Figur 25.

Dasselbe[1] basiert auf der Veränderung der Kapillarkonstante zwischen Quecksilber und Schwefelsäure durch Abscheidung von Wasserstoff an ihr. Es besteht (Figur 25) aus einer langen Glasröhre, welche unten in eine sehr feine ($^1/_{10000}$ mm) Spitze ausläuft. Diese Spitze taucht in ein Gläschen, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt ist, während darüber verdünnte Schwefelsäure ($33\,^0/_0$ig) steht. Glasröhre und Spitze sind mit Quecksilber gefüllt. In der Spitze befindet sich die zu polarisierende Grenzfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure, die durch ein Mikroskop mit Mikrometer beobachtet wird. Das Quecksilber in der Röhre ist mit dem negativen Pol, das im Gefäß mit dem positiven Pol verbunden, deren Potentialdifferenzen gemessen werden sollen. Durch die Polarisation wird Wasserstoff abgeschieden, der Meniskus geht zurück und man bringt ihn durch Luftdruck wieder an dieselbe Stelle. Zu dem Zweck ist die Glasröhre durch einen Schlauch mit einem Kautschuksack verbunden, der zwischen Brettern liegt und durch Zusammenschrauben derselben zusammengepreßt werden kann. Der Druck wird an dem seitlich angebrachten Manometer gemessen und ist ein Maß für die Potentialdifferenz. Das Elektrometer kann nur bis zu Potentialdifferenzen von 0·9 Daniell angewendet werden.

Weitere neuere Literatur über Elektroskope und Elektrometer: A. STEFANINI, Nuov. Cim. (3) **28.** 63. 1890. — C. V. BOYS, Electrician **27.** 255. 1891. — L. GERARD, Lum. él. **40.** 191. 1891. — M. BOURDRÉAUX, Journ. de phys. (2) **10.** 466. 1891. — W. AYRTON, PERRY u. SUMPNER, Proc. Roy. Soc. London **50.** 53. 1891. — E. DUCRETET, Ztschr. für Instrumenten-

[1] G. LIPPMANN, POGG. Ann. **149.** 547. 1873; C. R. **76.** 1407. 1873; Ann. chim. et phys. (5) **5.** 494. 1875; Beibl. **4.** 480. 1880; C. R. **83.** 278. 1876. L. GRAETZ, Beibl. **3.** 633. 1879. E. v. FLEISCHL, Archiv für Anatomie u. Physiologie 1879. p. 283. A. CHERVET, C. R. **97.** 669. 1883. P. CLAVERIE, Journ. de phys. (2) **2.** 420. 1883. W. OSTWALD, OSTWALDS Ztschr. **1.** 403. 1887. H. BERGET, Lum. él. **37.** 63. 1890. F. PASCHEN, WIED. Ann. **39.** 43. 1890. U. BEHN, WIED Ann. **61.** 748. 1897. G. VANNI, Nuov. Cim. (4) **7.** 393. 1898.

kunde **12.** 323. 1892. — Drake u. Gorham, Lum. él. **49.** 377. 1893. — L. Benoist, C. R. **123.** 171. 1896.

Ferner neuere Literatur über Elektroskope und Elektrometer für den Unterricht. G. Schwalbe, Ztschr. für naturw. Unterr. **2.** 233. 1888. — M. Schurawsky, Beibl. **13.** 229. 1889. — F. Kolbe, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **2.** 153. 1889; ibid. **3.** 140. 1890. — G. Leonhardt, ibid. **3.** 180. 1890. — H. Häbler, ibid. **3.** 295. 1890. — F. Kolbe, ibid. **3.** 193. 1890; ibid. **4.** 293. 1891. — W. Tomaczewski, ibid. **5.** 140. 1892. — Th. Schwedoff, ibid. **5.** 235. 1892. — W. Weiler, ibid. **6.** 196. 1893; ibid. **9.** 225. 1896. — Fr. Busch, ibid. **10.** 247. 1897. — N. D. Piltschikow, Beibl. **24.** 691. 1900. — H. Pflaum, Drudes Ann. **1.** 290. 1900; Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **13.** 258. 1900. — K. Böhmländer, ibid. **14.** 167. 1901. — O. Geschöser, ibid. **14.** 92. 1901.

Elektrostatische Messungen.[1]

1. Messung von Potentialen.

Die Bestimmung des Potentials eines geladenen Körpers in absolutem Maße ist nichts anderes als die Bestimmung seiner Potentialdifferenz gegen die Erde, welcher das Potential Null beigelegt wird. Es wird also gemessen, wie jede Potentialdifferenz mit einem der gebräuchlichen Elektrometer (Quadrantelektrometer, Hankelsches Elektrometer u. s. w.), für welche man je nach der Größe der Spannung Instrumente von passender Empfindlichkeit nehmen muß. Um die Angaben eines solchen Elektrometers in absolutem Maß auszudrücken, muß das Instrument geaicht werden. Bei kleinen Potentialen geschieht das durch Anlegen einer bekannten Potentialdifferenz, etwa von Kadmiumelementen. Bei großen Potentialen durch Vergleichung mit einem der absoluten Elektrometer.[2] Man kann auch die Spannung einer Kette, die an sich nicht zur Aichung ausreicht, durch einen Potentialverstärker[3] für das meßbare Elektrometer erhöhen und dadurch das Elektrometer aichen. Eine andere Methode s. Braun.[4]

Mit dem Hankelschen Elektroskop lassen sich Potentiale von 0·01 Volt an messen. Das Exnersche Aluminiumgoldblattelektroskop mißt Potentiale von 50—200 Volt. Das Quadrantelektrometer mißt je nach der Höhe der Hilfsladungen Potentiale von etwa 0·1 Millivolt an. Multizellulare Instrumente noch geringere Potentiale. Das Righische Reflexionselektrometer ist für Spannungen von 3000—25000 Volt geeignet. Die Braunschen Elektrometer werden von 50—10000 Volt hergestellt. Die absoluten Elektrometer sind etwa von 1000 Volt an brauchbar.

2. Messung von Kapazitäten.

Die Kapazität eines Kondensators oder überhaupt eines Körpers ist entweder in absolutem Maß zu bestimmen oder mit einer andern Kapazität zu vergleichen. Jeder beliebige Körper kann als Kondensator angesehen werden, auch wenn er nicht die gewöhnliche Form hat, daß zwei leitende Flächen einander gegenüberstehen, da man ja immer die zweite Fläche als im Unendlichen liegend annehmen kann.

Die Bestimmung der Kapazität eines Körpers im absoluten Maß wird entweder durch Rechnung ausgeführt oder durch Vergleichung mit einer bereits bekannten absoluten Kapazität.

Durch Rechnung läßt sich nur für wenige Fälle das Verteilungsproblem und daher die Kapazität genau bestimmen. Sie ist oben für eine Reihe von Körpern, Kugel, Kreisscheibe, Kugelkondensator, Zylinderkondensator, Plattenkondensator, Schutzringkondensator angegeben worden.

---

[1] Siehe F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 9. Aufl. p. 511 ff. 1901. — [2] K. Waitz, Wied. Ann. **37.** 330. 1889. — [3] W. Hallwachs, Wied. Ann. **29.** 300. 1886. — [4] F. Braun, Wied. Ann. **44.** 771. 1891.

Wie bereits oben erwähnt (p. 41), werden jetzt Kondensatoren mit Kapazitäten verschiedener Größe von renommierten Firmen technisch hergestellt. Die Aufgabe, die Kapazität eines Leiters oder Kondensators zu finden, zerfällt daher in zwei verschiedene.

1. Die Vergleichung der Kapazität eines zu bestimmenden Kondensators mit der eines andern, als bekannt angenommen, also insbesondere eines Meßkondensators von bekannter Kapazität.

2. Die absolute Bestimmung der Kapazität eines Kondensators.

A. Um zwei Kondensatoren in bezug auf ihre Kapazität zu vergleichen, kann man entweder ein Elektrometer anwenden oder ein Galvanometer bezw. ein Telephon.

I. 1. Wenn man ein Elektrometer anwendet, so ist die erste Aufgabe, die Kapazität desselben selbst zu finden.

Es sei $\varkappa_1$ die Kapazität desjenigen Kondensators, mit welchem die andere verglichen werden soll. Letztere, die gesuchte sei $\varkappa_2$ und es sei $\varkappa$ die Kapazität des Elektrometers.

Man verbindet nun zuerst den Kondensator $\varkappa_1$ mit dem Elektrometer und ladet beide durch eine beliebige Quelle auf ein bestimmtes Potential, d. h. man leitet die eine Platte des Kondensators zur Erde ab, verbindet die andere Platte etwa mit dem einen Quadrantenpaar des Quadrantelektrometers, dessen andere Quadranten abgeleitet sind und verbindet Kondensator + Elektrometer mit dem einen Pol eines andererseits zur Erde abgeleiteten Elementes. Das Elektrometer gibt einen Ausschlag, welcher proportional dem gemeinschaftlichen Potential V von Kondensator und Elektrometeter ist. Die Elektrizitätsmenge, die dabei auf dem Kondensator sich befindet, ist

$$e_1 = \varkappa_1 V \quad ,$$

die auf dem Elektrometer befindliche

$$e = \varkappa V \quad .$$

Nun trennt man den Kondensator von dem Elektrometer und entladet das Elektrometer allein. Alsdann setzt man wieder den Kondensator mit dem Elektrometer in Verbindung. Die Elektrizitätsmenge e_1 verteilt sich nun auf Kondensator und Elektrometer zusammen und bringt ein neues Potential V' und einen dementsprechenden Ausschlag des Elektrometers hervor. Es ist nun

$$e_1 = (\varkappa_1 + \varkappa) V' \quad .$$

Daraus ergibt sich

$$\varkappa = \varkappa_1 \frac{V - V'}{V'} \quad .$$

Nachdem so die Kapazität des Elektrometers mit $\varkappa_1$ verglichen ist, kann man in derselben Weise einen andern Kondensator mit dem ersten vergleichen.

Man bestimmt zuerst wieder das Potential V, welches man erhält, wenn man den Kondensator 1 in Verbindung mit dem Elektrometer ladet. Die ganze dann vorhandene Elektrizitätsmenge ist

$$E = (\varkappa_1 + \varkappa) V \quad .$$

Alsdann setzt man noch den zu vergleichenden Kondensator mit dem ersten in Verbindung. Das Potential wird dann V_1, und da die Elektrizitätsmenge dieselbe blieb, so ist

$$(\varkappa_1 + \varkappa) V = (\varkappa_1 + \varkappa + \varkappa_2) V_1 \quad ,$$

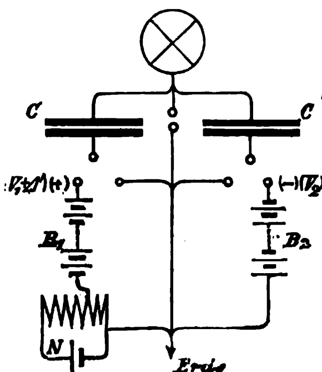
also

$$\varkappa_2 = (\varkappa_1 + \varkappa) \left(\frac{V - V_1}{V_1} \right) \quad ,$$

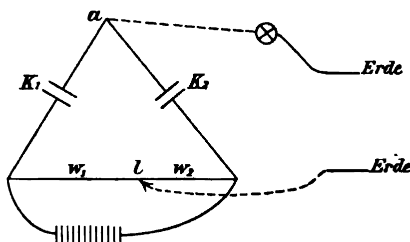
womit die Vergleichung durchgeführt ist.

Da die Kondensatoren und das Elektrometer durch mangelhafte Isolation Elektrizität verlieren, so ist bei genauen Versuchen dieser Verlust als Funktion der Zeit besonders zu bestimmen.

2. Man kann ohne Kenntnis der Kapazität des Elektrometers zwei Kondensatoren auch auf folgende Weise vergleichen.[1] Eine große Batterie B_1 und B_2 (Figur 26) wird durch einen Leiter verbunden, von dem eine Stelle zur Erde abgeleitet werden kann. In die Hälfte B_1 der Batterie kann noch ein Stück des von dem Strom der Säule N durchflossenen Drahtes eingeschaltet werden, wodurch die Spannungen an den Enden der beiden Zweige variiert werden können $(V_1 + \Delta')$ und $-V_2$. Die beiden Kondensatoren C und C' sind an ihren inneren Belegungen dauernd miteinander und mit dem Elektrometer verbunden. Sie werden zuerst zur Erde abgeleitet, während die äußeren Belegungen auf die Potentiale $V_1 + \Delta'$ bezw. $-V_2$ geladen werden. Die Erdleitung der inneren



Figur 26.



Figur 27.

Belegungen wird dann unterbrochen und die äußeren Belegungen werden von der Batterie getrennt und zur Erde abgeleitet. Das Elektrometer wird dann einen Ausschlag machen, der durch Verstellen des Widerstandes, der die Spannung Δ' hervorbringt, zu Null gemacht werden kann. Ist das der Fall, so sind die Ladungen, die auf den beiden inneren Belegungen induziert waren, einander entgegengesetzt gleich, also

$$\varkappa(V_1 + \Delta') - \varkappa_2 V_2 = 0$$

oder

$$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \frac{V_1 + \Delta'}{V_2} \quad ,$$

3. Man kann auch die beiden Kondensatoren in die beiden Zweige einer Wheatstoneschen Brücke schalten (Figur 27). Die Diagonale, die die Brücke bildet, besteht dann aus einem Draht, der zum Elektrometer, von dem Elektrometer zur Erde und von der Erde zu dem verschiebbaren Kontakt geht. Bleibt bei vorheriger Ableitung des Elektrometers der Ausschlag Null, so verhalten sich

$$\varkappa_1 : \varkappa_2 = w_2 : w_1 \quad .$$

II. 1. Sind die Kapazitäten der zu vergleichenden Kondensatoren hinreichend groß, so kann man die Entladung durch ein Galvanometer zur Bestimmung der Kapazitäten benutzen. Man verbindet nämlich beide Kondensatoren und ladet sie zusammen. Sie haben dann ein gemeinschaftliches Potential V, aber verschiedene Elektrizitätsmengen, nämlich

$$E_1 = \varkappa_1 V \quad , \qquad E_2 = \varkappa_2 V \quad .$$

[1] J. Hopkinson, Proc. Roy. Soc. London **26**. 298. 1877; s. P. Lebedew, Wied. Ann. **44**. 289. 1891. P. af Bjerkén, Öfvers. k. Vetensk. Akad. Förhandl. **57**. 57. 1900; Beibl. **24**. 690. 1900.

Nun entladet man jeden Kondensator für sich durch ein Galvanometer. Erhält man bei dem ersten Kondensator den Ausschlag α_1, bei dem zweiten den Ausschlag α_2, so ist

$$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \frac{\sin\frac{\alpha_2}{2}}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} ,$$

wofür bei kleinen Ausschlagswinkeln auch

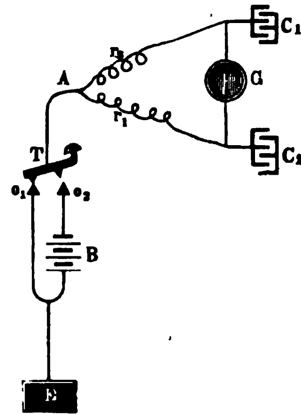
$$\frac{\varkappa_2}{\varkappa_1} = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$$

gesetzt werden kann.

Zu Messungen dieser Art bedient man sich zweckmäßig eines Entladungsschlüssels, welcher die Verbindungen der Kondensatoren mit der Elektrizitätsquelle bezw. dem Galvanometer rasch auszuführen gestattet. Wiederholt man die abwechselnde Verbindung des Kondensators mit der Säule und dem Galvanometer sehr rasch hintereinander, etwa $n$mal in der Sekunde, so erhält man eine konstante Ablenkung α der Nadel und es ist

$$n \varkappa E = b \alpha \quad ,$$

wo E die elektromotorische Kraft der angewendeten Säule und b eine Konstante ist und α als klein vorausgesetzt wird. Einen zweckmäßigen Kommutator zu diesen Untersuchungen hat W. SIEMENS[1] konstruiert, die SIEMENSsche Wippe. Eine Metallzunge oszilliert dabei regelmäßig (durch elektromagnetische Vorrichtung) zwischen zwei Schrauben, welche mit dem Kondensator und Galvanometer so verbunden sind, sodaß abwechselnd zuerst der Kreis Kondensatorsäule dann der Kreis Kondensator-Galvanometer geschlossen ist.



Figur 28.

2. Eine weitere sehr brauchbare Methode zur Vergleichung von Kapazitäten ist ganz entsprechend der Methode der WHEATSTONEschen Brücke bei Widerstandsmesungen. Sie ist von DE SAUTY eingeführt. Ihr Prinzip ist aus Figur 28 ersichtlich. Die beiden Kondensatoren sind C_1 und C_2. Ihre äußeren Belegungen sind zur Erde abgeleitet. Eine Batterie B kann beide gemeinsam durch zwei variable Widerstände r_1 und r_2 laden, sobald der Schlüssel T niedergedrückt ist. Ein Galvanoskop G zwischen ihnen dient zur Erkennung der richtigen Abgleichung. Soll nämlich bei der Ladung von C_1 und C_2 durch G kein Strom fließen, so müssen die Potentiale der inneren Belegung von C_1 und C_2 fortdauernd einander gleich sein, sie müssen also auch zu gleichen Zeiten um gleich viel während der Ladung zunehmen. Daraus folgt, daß sich dann die Ladungsströme in r_1 und r_2 wie die Kapazitäten von C_1 und C_2 verhalten müssen. Also ist, falls das Galvanometer beim Commutive des Hauptstromes auf Null bleibt

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{r_2}{r_1} \quad .$$

Die Widerstände r_1 und r_2 müssen also so abgeglichen werden, daß in G kein Strom fließt.

3. Auch die Methode Nr. I. 2 läßt sich mit dem Galvanometer, statt mit dem Elektrometer ausführen.

4. Wenn man Wechselströme anwendet, so kann man zwei Kondensatoren

[1] W. SIEMENS, POGG. Ann. **102**. 66. 1857.

in zwei Zweige einer WHEATSTONEschen Brücke bringen und durch ein Telephon oder ein optisches Telephon die Abgleichung erkennen. Es verhalten sich dann die Kapazitäten umgekehrt wie die anliegenden Widerstände.[1]

Andere Methoden zur Vergleichung von Kapazitäten unter sich und mit Selbstpotentialen von Rollen findet man in MAXWELLS Elektrizität, Bd. II, deutsche Ausgabe p. 523 u. f.

Alle Methoden zur Vergleichung von Kapazitäten lassen sich auch benutzen, um Dielektrizitätskonstanten zu bestimmen (s. Dielektrische Eigenschaften der Körper).

B. Die absolute Messung von Kapazitäten läßt sich durch ein ballistisches Galvanometer, dessen ballistischer Reduktionsfaktor bekannt ist, und durch die Kenntnis der elektromotorischen Kraft der ladenden Säule E in Volt ausführen.

Denn es ist die Kapazität $\varkappa$ in Farads gleich der Elektrizitätsmenge e in Coulombs, dividiert durch E in Volt. Die Elektrizitätsmenge e läßt sich aber durch die ballistische Galvanometerkonstante bestimmen. Ist dieser Reduktionsfaktor $\mathfrak{R}$, der erste Ausschlag des Galvanometers α, so ist

$$e = \mathfrak{R}\,\alpha$$

und

$$\varkappa = \frac{\mathfrak{R}\,\alpha}{E} \quad .$$

Wenn man eine zweite Messung macht, bei welcher man den dauernden Ausschlag beobachtet, den dieselbe Säule in einem großen Widerstand W hervorbringt, so ist man von der genauen Kenntnis von E unabhängig.

Kann man eine Wippe anwenden, welche Nmal in der Sekunde den Kondensator laden und ebenso oft wieder entladen kann, so entspricht diese Entladung bei einer elektromotorischen Kraft E der ladenden Säule einem Strom von der mittleren Stromstärke $E\varkappa N$, da $E\varkappa$ gleich der Elektrizitätsmenge ist, die auf dem Kondensator liegt, und da diese in $\frac{1}{N}$ Sekunde entladen wird. Der scheinbare Widerstand des Kondensators ist daher $\frac{1}{\varkappa N}$. Schaltet man daher den Kondensator in eine WHEATSTONEsche Brücke als einen Zweig ein, wobei man ihn intermittierend laden läßt, so kann man durch Abgleichen der Brücke bewirken, daß die Ladeströme des Kondensators einen konstanten Strom kompensieren. Dann besteht, wenn die anderen drei Zweige die Widerstände $w_2\, w_3\, w_4$ haben

$$\frac{1}{\varkappa N} \cdot w_2 = w_3\, w_4 \quad .$$

Genauer ist dieser Ausdruck noch durch den Widerstand des Galvanometers und der Batterie zu ergänzen.[2]

Über andere Methoden der Kapazitätsbestimmung siehe die in der Anmerkung zitierte Literatur.[3]

---

[1] PALAZ, Journ. de phys. (2) **5.** 370. 1885. A. ELSAS, WIED. Ann. **44.** 654. 1891. W. NERNST, OSTWALDS Ztschr. **14.** 622. 1894. — [2] J. C. MAXWELL, Elektr. II. § 775. J. J. THOMSON, Phil. Trans. **174.** 707. 1883. I. KLEMENČIČ, Wien. Ber. **89.** 298. 1894. F. HIMSTEDT, WIED. Ann. **29.** 560. 1881 **33.** 1. 1888. DITTENBERGER u. E. GRÜNEISEN, Ztschr. f. Instrumentenk. **21.** 111. 1901. — [3] V. v. LANG, WIED. Ann. **61.** 800. 1897. W. PEUKERT, Elektrotechn. Ztschr. **19.** 50. 1898. A. H. FISON, Bull. de la Soc. Int. d. Electr. **5.** 379. 1888; Beibl. **13.** 230. 1889. H. BORDIER, C. R. **121.** 56. 1895. A. WACHSMUTH u. P. BERGWITZ, Physik. Ztschr. **1.** 7. 1899. CH. E. GUYE u. L. KASANZEFF, Arch. de Genève **12.** 313. 1901.

Eigenschaften der Dielektrika.

Von L. Graetz.

(Die Literatur ist bis Juni 1902 berücksichtigt.)

I. Grundtatsachen in bezug auf dielektrische Eigenschaften der Körper.

Die Gesetze der Elektrostatik, wie sie aus dem Coulombschen Gesetz sich ergeben, insbesondere die Lehre von der Verteilung der Elektrizität auf Leitern durch Influenz nehmen keine weitere Rücksicht auf die zwischen den Leitern befindlichen Isolatoren als diejenige, daß sie ihnen eben die isolierende Eigenschaft zuschreiben. Obwohl indes schon von Musschenbroek, Wilke, Cuthberson und Cavendish[1] gefunden war, daß die Substanz des isolierenden Mediums selbst einen Einfluß auf die Verteilung ausübe, wurde diese neue Eigenschaft der Isolatoren doch erst gründlich untersucht und auf zahlenmäßige Angaben zurückgeführt, als Faraday[2] diese Frage aufnahm. Faraday bezeichnete die Eigenschaft der Isolatoren, elektrische Wirkungen durch sich hindurch zu lassen, als dielektrische Eigenschaft derselben, und die Isolatoren selbst als Dielektrika.

Die Frage, welche sich Faraday stellte, formulierte er folgendermaßen: Gesetzt A sei eine in der Luft aufgehängte elektrisierte Metallplatte, B und C seien zwei gleich große, in gleichem Abstand von A aufgehängte, zur Erde abgeleitete Platten, so wird A auf B und C in gleicher Weise influenzierend wirken. Die Elektrizitätsmengen auf B und C werden die gleichen sein. Wenn nun bei dieser Stellung der Platten zwischen A und C statt Luft ein anderes Dielektrikum, z. B. Schellack gebracht wird, wird dann die Influenz zwischen ihnen dieselbe bleiben, wird C noch dieselbe Elektrizitätsmenge durch Influenz erhalten, wie B?

Um diese Frage zu entscheiden, wendete Faraday zwei kugelförmige Kondensatoren an, von denen der eine Luft als Zwischenschicht zwischen den Kugelflächen enthielt, während in dem andern die untere Hälfte des Zwischenraumes durch eine Halbkugel aus Schellack ersetzt werden konnte. Wenn beide Apparate Luft als Zwischenmedium enthielten, so teilte sich eine Ladung, die dem einen erteilt wurde, in solcher Weise zwischen ihnen, daß beide gleichviel Elektrizität enthielten. Dies wurde durch den Ausschlag eines Elektroskops erkannt. Enthielt aber der erste Apparat Schellack statt Luft, und wurde der zweite geladen und diese Ladung dann zwischen ihm und dem ersten geteilt, so bekam der Schellackkondensator eine weit größere Ladung. Setzte man die Kapazität des Luftkondensators gleich 1, so war die des Schellackkondensators $= 1 \cdot 55$.

Wurde der Schellackkondensator zuerst geladen und seine Ladung mit dem Luftkondensator geteilt, so enthielten nach der Teilung beide mehr Ladung als im umgekehrten Falle (weil nämlich der Schellackkondensator mehr Elektrizität aufgenommen hatte), und es ergab sich die Kapazität des Schellackkondensators $= 1 \cdot 47$ von der des Luftkondensators. Aus zwei anderen ähnlichen Versuchen ergaben sich noch die Zahlen $1 \cdot 50$ und $1 \cdot 49$ für dasselbe Verhältnis der Kapazitäten, sodaß im Mittel $1 \cdot 50$ als das Verhältnis der Kapazität des Schellackkondensators (wobei aber nur die eine Hälfte des Zwischenraumes mit Schellack gefüllt war) zu der des Luftkondensators genommen werden konnte.

---

[1] S. die Literatur in G. Wiedemann, Elektrizität 2. 1. 1894. — [2] M. Faraday, Experimental Researches, XI. Reihe 1252 ff. 1837. Deutsche Ausgabe von S. Kalischer I. 354 ff. 1891.

In derselben Weise bestimmte dann FARADAY die dielektrischen Eigenschaften anderer Körper. Er bezeichnete die so gefundenen Zahlen als die spezifische induktive Kapazität der Substanzen, ein Ausdruck, der in England noch gebräuchlich ist, während man in Deutschland diese Zahlen als Dielektrizitätskonstanten bezeichnet. Unter der Dielektrizitätskonstante einer Substanz versteht man speziell das Verhältnis der Kapazitäten eines Kondensators, wenn er einmal die Substanz, das andere Mal die Luft als Zwischenmedium erhält. Es ist dabei zu bemerken, daß die Zahlen von FARADAY nicht die eigentlichen Dielektrizitätskonstanten sind, sondern auf diese reduziert werden müssen, weil der Zwischenraum zwischen den Kugeln eben nicht ganz mit den dielektrischen Körpern ausgefüllt war und daß zweitens diese Zahlen nicht sehr genau sind, weil die Dielektrika die Metallfläche berührten, was Komplikationen hervorbringt.

Berechnet man die eigentlichen Dielektrizitätskonstanten aus diesen Versuchen, so erhält man für

Schellack	2
Glas	2·2
Schwefel	2·24
Wallrat	1·3—1·6

Bei Terpentinöl und Naphta ergeben sich keine sicheren Resultate. Ebensowenig konnte FARADAY entscheiden, ob Luft von verschiedenem Druck, von verschiedener Temperatur, von verschiedener Feuchtigkeit oder ob verschiedene Gase sich anders verhielten als Luft.

Nachdem so die verschiedenen Eigenschaften der verschiedenen Dielektrika in bezug auf die Verteilung der Elektrizität durch sie hindurch nachgewiesen waren, handelte es sich darum, erstens eine Vorstellung von der Ursache dieser dielektrischen Erscheinungen zu gewinnen, zweitens die Gesetze dieser Erscheinungen mathematisch auszudrücken und drittens die Konstanten verschiedener Substanzen zu ermitteln.

II. Ursache der dielektrischen Erscheinungen.

FARADAY hatte die Ansicht, die im wesentlichen noch (oder wieder) heute gilt, daß das Zwischenmedium zwischen zwei geladenen Leiterflächen selbst in irgend welcher Weise elektrisch beeinflußt wird und dadurch auch wieder elektrische Wirkungen ausübt.

Die Wirkung der elektrischen Ladungen geht nach ihm von Teilchen zu Teilchen durch das Dielektrikum hindurch. Die elektrostatischen Kräfte sind keine Fernkräfte, sondern eben durch dieses Zwischenmedium vermittelte. Diese Anschauung bedarf nicht der Annahme, daß die körperlichen Moleküle die Träger dieser dielektrischen Wirkungen seien, wie unten bei der MAXWELLschen Theorie näher ausgeführt werden wird.

Indes gelang es bald nach FARADAYS Entdeckung diese neuen Erscheinungen auch mit der Theorie der Fernkräfte, wie sie in der Elektrostatik auf Grund des COULOMBschen Gesetzes herrschte, in Übereinstimmung zu bringen. Man braucht bloß anzunehmen, daß in den Isolatoren Teile vorhanden sind, in welchen durch die Influenzwirkung der geladenen Platten die Elektrizitäten getrennt werden. Dann haben diese im Innern des Isolators vorhandenen getrennten Ladungen natürlich einen Einfluß auf die gesamte Kraftwirkung. In diesem Sinne sagt man, daß die Substanz des Isolators dielektrisch polarisiert werde. In bezug auf die Entstehung dieser Polarisation kann man noch zweierlei Annahmen machen.[1] Man kann erstens annehmen, daß ein Isolator in sich eine große

[1] R. CLAUSIUS, Mechanische Wärmetheorie **2**. 64. (2. Aufl.). 1879. s. A. LAMPA, Wien. Ber. **104**. (IIa) 1179. 1895.

Anzahl kleiner Körperchen enthält, welche leitend seien. Durch die elektrischen Kräfte werden dann in diesen durch Influenz die Elektrizitäten geschieden und so die Polarität hervorgebracht. Diese Annahme ist von CLAUSIUS durchgeführt worden.

Man kann zweitens annehmen, daß die Teilchen eines Isolators schon an sich elektrisch polar seien und durch die elektrischen Kräfte alle nach derselben Richtung gerichtet wurden. Dann muß man noch Nebenannahmen machen über die Kräfte, welche der Drehung der Moleküle entgegenwirken. Ferner kann man den Unterschied zwischen isolierenden Körpern und eingebetteten leitenden Molekülen aufgeben und annehmen, daß auch in jedem isolierenden Molekül die Elektrizitäten getrennt werden, dielektrische Polarisationen auftreten können, wie es bei magnetisierbaren Körpern von den Magnetismen angenommen wird. Diese Annahme legt v. HELMHOLTZ[1] seiner Betrachtung zu Grunde.

Diese verschiedenen Vorstellungen geben, wenn man sie mathematisch formuliert, bis auf die Bedeutung der auftretenden Konstante, dieselben Resultate. Die mathematische Entwicklung ist ganz entsprechend derjenigen, welche von POISSON[2] für die Theorie der magnetischen Induktion gegeben wurde.

Theorie der dielektrischen Polarisation.

Zu dem Zweck soll zuerst angenommen werden, daß in einem kleinen Körper eine Anzahl von elektrischen Polen mit den Elektrizitätsmengen μ vorhanden seien, jedoch so, daß die gesamte Ladung des Körpers Null sei, also $\sum \mu = 0$. Wir suchen das Potential, das von diesem kleinen Körper herrührt, an einem Punkte mit den Koordinaten $x y z$.

Das Potential des ganzen kleinen elektrischen Körpers (des elektrischen Moleküls) ist

$$Q = \sum \frac{\mu}{r} \quad ,$$

worin r der Abstand einer der Pole μ von dem Punkte xyz ist.

Wird ein Punkt des Moleküls als Anfangspunkt der Koordinaten genommen und werden einem der Pole die Koordinaten abc beigeschrieben und bezeichnet ϱ die Entfernung des Punktes xyz vom Anfangspunkte der Koordinaten, so ist

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{\varrho} - a \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial x} - b \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial y} - c \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial z} + \ldots$$

wobei man, da das Molekül sehr klein sein soll, bei den mit abc multiplizierten Gliedern stehen bleiben kann. Es ist daher

$$Q = \frac{1}{\varrho} \sum \mu - \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial x} \sum \mu a - \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial y} \sum \mu b - \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial z} \sum \mu c \quad .$$

Die Größen $\sum \mu a = \alpha$, $\sum \mu b = \beta$, $\sum \mu c = \gamma$, nennt man die Komponenten des elektrischen Moments des Moleküls. Das Molekül hat ein bestimmtes elektrisches Moment $M = \sqrt{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}$ in bestimmter Richtung, die gegeben ist durch die Gleichungen

$$\alpha = M \cos(M, x) \quad , \quad \beta = M \cos(M, y) \quad , \quad \gamma = M \cos(M, z) \quad .$$

Diese Richtung heißt die elektrische Achse des Moleküls.

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, CRELLES Journ. **72**. 57. 1870; Ges.Abh. **I**. 545. — [2] S. D. POISSON, Sur la théorie du magnetisme. Mém. de l'Acad. française **5**. 1822 u. **6**. 1823.

Es wird also das Potential eines elektrischen Moleküls auf den Pol xyz

$$Q = -\left(\alpha \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial x} + \beta \frac{\frac{1}{\varrho}}{\partial x} + \gamma \frac{\partial \frac{1}{\varrho}}{\partial z}\right) \quad .$$

Betrachten wir dieses Molekül jetzt als Teil eines ausgedehnten Körpers, von dem es ein Volumenelement $d\tau$ einnehme und beziehen wir das magnetische Moment auf die Volumeneinheit, d. h. setzen wir

$$\alpha = \lambda\, d\tau \ , \qquad \beta = \mu\, d\tau \ , \qquad \gamma = \nu\, d\tau \quad ,$$

so wird das Potential eines solchen Körpers K, der aus einer Reihe von Polen besteht, auf einen Punkt xyz

$$Q = -\int_K \left(\lambda \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \mu \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \nu \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right) d\tau \quad .$$

worin r die Entfernung des Volumenelementes $d\tau$ von xyz ist.

Nun möge also angenommen werden, daß jedes Element des Isolators in dieser Weise polarisiert sei. Es seien $+e\,d\tau$ und $-e\,d\tau$ die positiven und negativen Elektrizitätsmengen in dem Element $d\tau$, welche durch die Polarisation geschieden seien, welche aber nicht das Element verlassen können. Das Molekül habe die Koordinaten abc, ein angezogener Punkt P die Koordinaten xyz. Es ist dann das Produkt aus $+e$ in den Abstand der beiden mit $\pm e$ geladenen Punkte das auf die Volumeneinheit bezogene dielektrische Moment des Moleküls, S, seine Komponenten nach den drei Koordinaten sind $\lambda\mu\nu$. Dann ist das Potential dieses Moleküls auf einen Punkt P mit den Koordinaten xyz

$$\delta Q = -\left(\lambda \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \mu \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \nu \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right) d\tau \quad ,$$

worin

$$r = \sqrt{(x-a)^2 + (y-b)^2 + (z-c)^2}$$

ist.

Das Potential des ganzen Dielektrikums auf einen Punkt P (außerhalb oder innerhalb des Dielektrikums) ist daher

$$Q = -\int d\tau \left(\lambda \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \mu \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \nu \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z}\right) \quad .$$

Es seien nun geladene leitende Körper vorhanden, die aufeinander und auf das Dielektrikum wirken. Es sei V das gegebene Potential dieser leitenden Körper, berechnet unter der Annahme, daß das Dielektrikum keinen Einfluß habe. Dann üben diese Ladungen erstens eine direkte Kraft auf den Punkt xyz aus, deren Komponenten sind $-\frac{\partial V}{\partial x}$, $-\frac{\partial V}{\partial y}$, $-\frac{\partial V}{\partial z}$.

Zweitens polarisieren sie das Dielektrikum, sodaß dieses selbst das Potential Q an dem Punkt xyz hat, und die Kräfte, die von dem Dielektrikum herrühren, sind am Punkt xyz bezüglich $-\frac{\partial Q}{\partial x}$, $-\frac{\partial Q}{\partial y}$, $-\frac{\partial Q}{\partial z}$.

Wir nehmen nun an, daß die dielektrischen Momente in einem Element des Dielektrikums den dort wirkenden Kräften proportional sind. Bezeichnen wir also mit $\varkappa$ eine Konstante, die Dielektrisierungszahl, so ist an der Stelle abc

$$\lambda = -\varkappa \frac{\partial (V+Q)}{\partial a}, \quad \mu = -\varkappa \frac{\partial (V+Q)}{\partial b}, \quad \nu = -\varkappa \frac{\partial (V+Q)}{\partial c} \quad .$$

Bezeichnen wir die Größe $V + Q$ mit φ, so ist φ das Gesamtpotential, das sowohl von den äußeren elektrischen Kräften, als von dem polarisierten Körper selbst herrührt.

Daraus erhält man durch Eintragung für Q

$$Q = -\varkappa \int_K d\tau \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial y} + \frac{\partial \varphi}{\partial z} \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial z} \right) .$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit

$$V + Q = \varphi$$

ist Q zu berechnen, dann φ und endlich ergeben sich die gesuchten dielektrischen Momente durch

$$\lambda = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad \mu = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \quad \nu = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial z} .$$

Die Größe Q läßt sich umformen.

Nach dem GREENschen Satze ist

$$\int d\tau \left(\frac{\partial U}{\partial x} \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y} \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z} \frac{\partial V}{\partial z} \right) = -\int ds\, U \frac{\partial V}{\partial N} - \int d\tau\, U \Delta V .$$

Setzen wir $U = \frac{1}{r}$, $V = \varphi$, so wird also

$$Q = +\varkappa \int \frac{ds}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial N} + \varkappa \int \frac{d\tau}{r} \Delta \varphi .$$

Die beiden Integrale lassen sich auffassen als Potentiale, das erste von einer Oberflächenbelegung mit der Dichtigkeit $h = \varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial N}$, das zweite von einer raumerfüllenden Masse mit der Dichtigkeit $\varkappa \Delta \varphi$ am Element $d\tau$. Es ist daher

$$\Delta Q = -4 \pi \varkappa \Delta \varphi .$$

Da aber $Q + V = \varphi$, und da $\Delta V = 0$ ist, weil V ein Potential äußerer Massen ist, so $\Delta Q = \Delta \varphi$, also ist $\Delta Q = 0$, $\Delta \varphi = 0$ und es wird

$$Q = \varkappa \int \frac{ds}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial N} .$$

Man hat daher folgende Gleichungen:

1. An irgend einem Punkt des Raumes herrscht das Gesamtpotential

$$\varphi = V + Q .$$

2. Es ist

$$Q = \varkappa \int_O \frac{ds}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial N} .$$

Das Integral über die Oberfläche des Dielektrikums ausgedehnt.

3. Es ist $\Delta \varphi = 0$ für alle Punkte des Dielektrikums.

4. Es ist

$$\lambda = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial x} , \quad \mu = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial y} , \quad \nu = -\varkappa \frac{\partial \varphi}{\partial z} ,$$

für den Punkt $x y z$ die Dielektrikums. Da nun aber die Grenzen des Dielektrikums (wenn wir nur eines als vorhanden annehmen) zugleich die Grenzen der geladenen Leiter sind, so vereinfachen sich diese Gleichungen.

Wir nehmen an, daß das ganze System aus einem Dielektrikum besteht, in welchem beliebige viele leitende Flächen 1, 2 .... eingebettet sind. Dann ist

$$Q = \varkappa \int\limits_{O_1} \frac{d s_1}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_1 + \varkappa \int\limits_{O_2} \frac{d s_2}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_2 + \; \ldots \; \varkappa \int\limits_{O_m} \frac{d s_m}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_m \quad .$$

Nun läßt sich aber nach einer Folgerung des GREENschen Satzes (s. p. 20) der Wert von φ in irgend einem Punkte des Raumes darstellen durch die Werte von φ und $\frac{\partial \varphi}{\partial N}$ an der Oberfläche. Es ist nämlich

$$\varphi = \frac{1}{4\pi} \sum_1^m \left[\int d s \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} \varphi - \frac{1}{4\pi} \int \frac{d s}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial N} \right] \quad .$$

Nun hat $\int d s \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N} \varphi$ für jede der Oberflächen 1, 2 .. m der Wert 0. Denn es muß φ auf jeder Oberfläche konstant sein, etwa $p_1, p_2 \ldots p_m$ und es ist dann

$$\int\limits_{O_i} d s_i \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N}\right)_i \varphi_i = p_i \int\limits_{O_i} d s_i \left(\frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial N}\right)_i = 0 \quad .$$

Mithin ist

$$-4\pi\varphi = \int\limits_{O_1} \frac{d s_1}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_1 + \int\limits_{O_2} \frac{d s_2}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_2 + \; \ldots \; + \int\limits_{O_m} \frac{d s_m}{r} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial N}\right)_m \; .$$

Aus der Vergleichung der Ausdrücke für φ und Q ergibt sich also

$$-4\pi\varphi = \frac{Q}{\varkappa} \quad ,$$

also

$$Q = -4\pi\varkappa\varphi$$

und daher aus

$$V + Q = \varphi$$

$$V = (1 + 4\pi\varkappa)\varphi \quad .$$

Die Konstante $1 + 4\pi\varkappa$ ist die Dielektrizitätskonstante ε, und es ergibt sich

$$V = \varepsilon\varphi \quad , \qquad \varphi = \frac{V}{\varepsilon} \quad .$$

Für Luft (oder für den leeren Raum) nimmt man $\varkappa = 0$ an, dann ist für sie $\varepsilon = 1$. Also wenn die Leiter dieselben Ladungen haben, das eine Mal, wenn Luft das Dielektrikum ist, das andere Mal, wenn eine andere Substanz das Dielektrikum ist, so ist das zweite Mal das Potential in jedem Punkte bloß der ε^{te} Teil vom ersten Mal.

Befindet sich also in einem Kondensator Luft als Zwischenraum, so ist seine Kapazität

$$\varkappa = \frac{E}{V} \quad ,$$

Befindet sich eine andere Substanz im Zwischenraum, so ist

$$\varkappa_1 = \frac{E}{\varphi} = \frac{\varepsilon E}{V} = \varepsilon\varkappa \quad .$$

Man sieht daraus, daß die Kapazität eines Kondensators die εfache wird, wenn das Dielektrikum mit der Konstante ε in ihm enthalten ist. Dadurch führt diese Theorie direkt auf die FARADAYschen Beobachtungen.

Aber nicht bloß die Kapazität von Kondensatoren wird durch die dielektrischen Eigenschaften des Zwischenmediums geändert, sondern auch das COULOMBsche Gesetz braucht eine Ergänzung, falls die beiden geladenen Körper, deren Kraftwirkung beobachtet wird, sich nicht in Luft, sondern in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante ε gegenüberstehen. Da die Energie zweier mit e_1 und e geladener kleiner Körper gleich ist

$$E = \tfrac{1}{2}(e_1 U_1 + e_2 U_2) \quad ,$$

worin U_1 und U_2 die Potentiale dieser Körper sind, so sieht man, daß, wenn Luft zwischen den Körpern ist, E den Wert hat

$$E = \tfrac{1}{2}(e_1 V_1 + e_2 V_2) \quad ,$$

dagegen, wenn ein Medium von der Dielektrizitätskonstante ε dazwischen ist, E den Wert hat

$$E = \tfrac{1}{2}(e_1 \varphi_1 + e_2 \varphi_2) \quad .$$

Also ist im zweiten Falle

$$E = \frac{1}{2\varepsilon}(e_1 V_1 + e_2 V_2) \quad .$$

Die Energie wird also im zweiten Falle nur $\frac{1}{\varepsilon}$ von der im ersten Falle. Da ferner $V_1 = \frac{e_2}{r}$ und $V_2 = \frac{e_1}{r}$ ist, wenn r der gegenseitige Abstand ist, so ist

$$E = \frac{1}{\varepsilon}\frac{e_1 e_2}{r}$$

also die mechanische Kraft K zwischen beiden Körpern

$$K = \pm \frac{1}{\varepsilon}\frac{e_1 e_2}{r^2}{}^{1} \quad .$$

Der Ausdruck für das COULOMBsche Gesetz

$$K = \pm \frac{e e'}{r^2}$$

ist also nicht vollständig. Wenn zwei kleine Körper beliebig geladen werden und in der Luft einander gegenübergestellt werden, wie etwa in der COULOMBschen Drehwage, so kann man die mechanische Kraft K, die zwischen ihnen herrscht, messen und daraus das Produkt ihrer Ladungen elektrostatisch berechnen. Bringt man aber dieselben beiden geladenen Körper nicht in Luft, sondern in einem andern Isolator einander in die Nähe, füllt man etwa die COULOMBsche Drehwage mit Petroleum, so ist die mechanische Kraft zwischen den beiden geladenen Körpern eine andere, und zwar eine kleinere geworden. Es läßt sich die Kraft in diesem Falle zwischen den beiden geladenen Körpern (deren $e e'$ aus der Beobachtung in Luft bereits elektrostatisch bestimmt ist) darstellen durch

$$K = \frac{1}{\varepsilon}\frac{e e'}{r^2} \quad ,$$

[1] Weitere Literatur über die Kräfte in dielektrischen Medien und über dielektrische Polarisation: A. STEPANOFF, Electrician **24**. 56. 1889. FR. C. NIPHER, Trans. Acc. St. Louis **1**. 109. 1898. S. P. TOMPSON, Electrician **34**. 601. 1894. M. GOUY, C. R. **121**. 53. 1895; Journ. de Phys. (3) **5**. 154. 1896. H. PELLAT, C. R. **125**. 699. 1897. H. PELLAT u. P. SACERDOTE, C. R. **126**. 817. 1898. H. PELLAT, C. R. **128**. 1218 u. 1312. 1899. A. A. PETROWSKY, C. R. **130**. 112. 1900. H. PELLAT, Ann. chim. phys. **18**. 150. 571. 1899. LIÉNARD, C. R. **128**. 1568. 1899. J. A. FLEMING u. A. W. ASHTON, Phil. Mag. **2**. 228. 1901. F. MACCARONE, Nuov. Cim. (5) **2**. 88. 1901; Physik. Ztschr. **3**. 57. 1901.

worin ε eben gerade die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Isolators. Für die Luft (eigentlich für den luftleeren Raum) ist $\varepsilon = 1$. Alle anderen Körper zeigen Werte von ε, die größer als 1 sind, d. h. bei allen Isolatoren ist die Kraft K unter sonst gleichen Umständen kleiner als in Luft.

Die Ladung der beiden elektrisierten Körper, die ihnen etwa anfangs durch Reibung mitgeteilt wurde, hat sich durch das Eintauchen in Petroleum nicht geändert. Man bezeichnet jetzt nach HERTZ diese, durch äußere Mittel einem Körper zugeführte Ladung, als die wahre Ladung oder die wahre Elektrizitätsmenge desselben.

Wenn wir nun das obige Resultat aus der FARADAYschen Entdeckung ins Auge fassen, daß die mechanische Kraft K, deren Komponenten $X' Y' Z'$ seien, auch noch abhängig ist von der Natur des Mediums, in welchem sich der angegriffene Körper befindet, nämlich von seiner Dielektrizitätskonstante, so wird also bei derselben Ladung e die mechanische Kraft X_2' in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante ε sich zu der mechanischen Kraft in Luft X_1' verhalten wie $1 : \varepsilon$

$$X_2' : X_1' = 1 : \varepsilon \quad ,$$

also wird auch die elektrische Kraft (mechanische Kraft pro Einheit der Elektrizitätsmenge) in dem Medium 2, nämlich X_2 gleich sein der elektrischen Kraft X_1 in Luft dividiert durch ε

$$X_2 = \frac{X_1}{\varepsilon} \quad .$$

Wir werden daher die elektrische Kraft im Medium 2 an einer Stelle richtig berechnen, wenn wir statt der wirklichen Ladung e, durch welche die Kräfte erzeugt werden und von denen das Potential abhängt, die Ladung $\frac{e}{\varepsilon}$ als vorhanden annnehmen.

Für die Berechnung des Potentials kommen also, wenn man es mit Körpern von verschiedener Dielektrizitätskonstante zu tun hat, nicht die wirklichen Ladungen e in Betracht, sondern die Größen $\frac{e}{\varepsilon}$, die man nach dem Vorgang von HERTZ[1] als die freien Ladungen bezeichnet, während die durch Reibung oder Berührung oder auch durch Influenzierung von Metallen einem Körper mitgeteilte Ladung als wahre Ladung bezeichnet wird. Die letztere bleibt auf dem Körper, auch wenn er aus Luft in ein anderes Dielektrikum gebracht wird. Die dieser wahren Ladung entsprechende freie aber ändert sich dabei.

III. Die Faraday-Maxwellsche Theorie der Dielektrika.[2]

Obwohl die oben dargestellte Theorie, die man die MOSOTTI-CAUSIUSsche Theorie der Dielektrika nennt, die FARADAYsche Grunderscheinung und auch eine Reihe von Folgerungen aus ihr richtig darstellt, ist sie doch jetzt im wesentlichen zu Gunsten der MAXWELLschen Theorie verlassen, welche unabhängig von der Vorstellung der Fernkräfte und der Polarisation der Moleküle die Erscheinungen von einem weiteren Gesichtspunkte auffaßt.

MAXWELL nimmt an, daß die elektrischen Erscheinungen von einem inkompressiblen, elastischen Fluidum herrühren, welches den Raum und alle Zwischenräume der Körper erfülle. In jedem Isolator besitze dieses Fluidum eine andere Elastizität, eine Annahme, die entsprechend der NEUMANNschen in der Optik ist. Die Ladung eine Körpers besteht darin, daß das in dem Körper vorhandene Fluidum

[1] H. HERTZ, Ges. Abhandl. **2**. 227. 1890. — [2] J. C. MAXWELL, Phil. Trans. **155**. 459. 1865.

verschoben wird. Aber vermöge der elastischen Kräfte suchen die verschobenen Teilchen des Fluidums wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückzukehren. Durch diese Annahme werden sowohl die Kräfte zwischen elektrisierten Körpern erklärt als auch die dielektrischen Eigenschaften abgeleitet. Die Dielektrizitätskonstante ε steht in naher Beziehung zu dem elektrischen Elastizitätskoeffizienten p des Mediums. Sie ist nämlich seinem reziproken Wert proportional

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{p} .$$

Indes läßt sich die MAXWELLsche Theorie auch ohne diese spezielle Veranschaulichung durchführen und eine derartige Darstellung ist von HERTZ[1] gegegeben worden. Diese Theorie verzichtet durchaus auf die Einführung von Fernkräften, sie nimmt vielmehr an, daß alle Zustände und Bewegungen an einer Stelle eines Raumes nur verursacht seien durch die Zustände und Bewegungen in der unmittelbaren Nachbarschaft dieser Stelle. Die beobachteten, scheinbaren Fernkräfte sind nur die Resultanten aller dieser an den einzelnen Stellen vorhandenen und miteinander zusammenhängenden Zustände und Bewegungen.

Um diese Theorie der Elektrostatik durchzuführen, nehmen wir an, daß an jeder Stelle eines elektrostatischen Feldes irgend eine Verschiebung des Äthers existiert, deren Natur nicht näher bestimmt zu werden braucht, die aber den Charakter einer elastischen Verschiebung hat. Das heißt, die Verschiebung des Äthers existiert nur so lange, als das Feld wirklich ein elektrostatisches ist, beim Aufhören der Umstände, welche das Feld zu einem elektrostatischen machen, geht auch diese Verschiebung wieder zurück. Diese elektrische Verschiebung, die natürlich ein Vektor ist, soll die Komponenten haben $\mathfrak{x}\,\mathfrak{y}\,\mathfrak{z}$, bezogen auf die Volumeneinheit, sodaß ein Volumenelement $d\tau$ des Feldes die Verschiebung $\mathfrak{x}\,d\tau$, $\mathfrak{y}\,d\tau$, $\mathfrak{z}\,d\tau$ von der Ruhelage aus erlitten hat. Aus dieser Verschiebung entspringt eine in dem Volumenelement wirkende elastische Kraft, welche die vorhandene Verschiebung rückgängig zu machen sucht. Diese elastische Kraft, deren Komponenten XYZ seien, ist proportional der Größe $\mathfrak{x}\,\mathfrak{y}\,\mathfrak{z}$; wir setzen sie $\mathfrak{x} = \frac{\varepsilon}{4\pi} X$, $\mathfrak{y} = \frac{\varepsilon}{4\pi} Y$, $\mathfrak{z} = \frac{\varepsilon}{4\pi} Z$. Diese einfache Proportionalität gilt nur, wenn das Medium ein isotropes ist. Wenn dasselbe krystallinisch ist, so ist vielmehr $\mathfrak{x}$ gleich einer linearen Funktion aller drei Kraftkomponenten XYZ zu setzen mit verschiedenen Koeffizienten.

Diese elastischen Kräfte XYZ, welche sich im folgenden als elektrische Kräfte erweisen werden, wie sie früher definiert sind, müssen in einem elektrostatischen Feld an jeder Stelle den Bedingungen genügen,

$$\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} = 0 \quad ,$$

sie müssen ein Potential besitzen.

Die Größe $\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$, welche, wenn die Kräfte ein Potential φ besitzen, sich auf die Größe $\Delta\varphi$ reduziert, ist nach der LAPLACE-POISSONschen Gleichung überall in dem Raume $= 0$, abgesehen von Ausnahmestellen, welche punktförmig, flächenhaft oder räumlich verbreitet sein können. An diesen Stellen ist die Größe $\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$ von Null verschieden und wir bezeichnen ihre Werke mit $4\pi k_f$ und nennen k_f die freie Dichtigkeit der Elektrizität an der betreffenden Stelle.

Die entsprechende Größe $\frac{\partial \mathfrak{x}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{z}}{\partial z}$, welche gleich $\varepsilon\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right)$,

[1] H. HERTZ, Ausbreitung der elektr. Kraft, p. 208; WIED. Ann. **40.** 577. 1890.

bestimmt die entsprechende wahre Ladung. Der Übereinstimmung der Bezeichnung halber führt HERTZ statt der Verschiebung $\mathfrak{x}\,\mathfrak{y}\,\mathfrak{z}$ die Verschiebungen $\mathfrak{X}\,\mathfrak{Y}\,\mathfrak{Z}$ ein, welche mit dem $\mathfrak{x}\,\mathfrak{y}\,\mathfrak{z}$ so zusammenhängen, daß

$$\mathfrak{X} = 4\pi\mathfrak{x} \qquad \mathfrak{Y} = 4\pi\mathfrak{y} \qquad \mathfrak{Z} = 4\pi\mathfrak{z}$$

ist. Es ist daher der Zusammenhang zwischen den $\mathfrak{X}\,\mathfrak{Y}\,\mathfrak{Z}$ und den $X\,Y\,Z$ in isotropen Körpern folgender

$$\mathfrak{X} = \varepsilon X \qquad \mathfrak{Y} = \varepsilon Y \qquad \mathfrak{Z} = \varepsilon Z \quad ,$$

worin ε die Dielektrizitätskonstante des Mediums ist.

In kristallinischen Körpern, in denen drei aufeinander senkrechte Richtungen ausgezeichnet sind und in welchen diese als Koordinatenachsen genommen werden, ist

$$\mathfrak{X} = \varepsilon_1 X \qquad \mathfrak{Y} = \varepsilon_2 Y \qquad \mathfrak{Z} = \varepsilon_3 Z \quad ,$$

worin $\varepsilon_1\,\varepsilon_2\,\varepsilon_3$ die drei Hauptdielektrizitätskonstanten sind. Ist der Körper ein asymmetrischer Kristall und werden die Koordinatenachsen beliebig gelegt, so ist zu setzen[1]

$$\begin{aligned}
\mathfrak{X} &= \varepsilon_{11} X + \varepsilon_{12} Y + \varepsilon_{13} Z \\
\mathfrak{Y} &= \varepsilon_{21} X + \varepsilon_{22} Y + \varepsilon_{23} Z \\
\mathfrak{Z} &= \varepsilon_{31} X + \varepsilon_{32} Y + \varepsilon_{33} Z \quad .
\end{aligned}$$

In jedem Volumenelement $d\tau$ eines isolierenden Körpers, in welchem eine solche elektrische Verschiebung $\mathfrak{x}\,d\tau$, $\mathfrak{y}\,d\tau$, $\mathfrak{z}\,d\tau$ vorhanden ist, ist eine gewisse Energie aufgespeichert, da diese Verschiebung eine (elastische) Kraft $X\,Y\,Z$ hervorbringt. So wie ein elastischer Stab, von der Länge L, der um die Strecke λ verlängert ist, eine elastische Kraft entwickelt $K = E\frac{\lambda}{L}$, worin E der Elastizitätsmodul ist, so entwickelt eine solche elektrische Verschiebung $\mathfrak{x}\,\mathfrak{y}\,\mathfrak{z}$ eine Kraft $X\,Y\,Z$, die gleich ist

$$X = \frac{4\pi}{\varepsilon}\mathfrak{x}, \qquad Y = \frac{4\pi}{\varepsilon}\mathfrak{y}, \qquad Z = \frac{4\pi}{\varepsilon}\mathfrak{z} \quad .$$

In einem elastischen Stabe ist durch die Dehnung um $\frac{\lambda}{L}$ pro Längeneinheit die potentielle Energie aufgespeichert

$$S = \tfrac{1}{2} K \frac{\lambda}{l} \quad .$$

Ebenso ist in unserem Volumenelemente $d\tau$ durch die elektrische Verschiebung die Energie aufgespeichert.

$$S_e = \tfrac{1}{2}(X\mathfrak{x} + Y\mathfrak{y} + Z\mathfrak{z})\,d\tau = \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{X}X + \mathfrak{Y}Y + \mathfrak{Z}Z)\,d\tau \quad .$$

Diese Größe S_e bezeichnet man als die im Volumenelemente $d\tau$ vorhandene elektrische Energie. Dieselbe stellt sich ohne weiteres in den drei Formen dar

$$S_e = \frac{1}{8\pi}(X\mathfrak{X} + Y\mathfrak{Y} + Z\mathfrak{Z})\,d\tau = \frac{\varepsilon}{8\pi}(X^2 + Y^2 + Z^2)\,d\tau = \frac{1}{8\pi\varepsilon}(\mathfrak{X}^2 + \mathfrak{Y}^2 + \mathfrak{Z}^2)\,d\tau \quad .$$

Was die leitenden Körper anbelangt, so ist in diesen im allgemeinen eine elektrische Strömung möglich, deren Komponenten an jeder Stelle der dort herrschenden elektrischen Kraft proportional sind

$$u = \lambda X \qquad v = \lambda Y \qquad w = \lambda Z \quad .$$

[1] Über die Gleichungen für Krystalle s. a. W. VOIGT, WIED. Ann. **55.** 701. 1895.

Durch eine solche Strömung wird stets Energie verwandelt, gewöhnlich wird elektrische Energie in Wärme umgesetzt. Ist das aber der Fall, so ist der Zustand nicht statisch. Im statischen Zustande müssen also $u v w$ gleich Null sein, d. h. in den Leitern muß $X = 0$, $Y = 0$, $Z = 0$ sein.

Damit sind die Bedingungen für ein statisches Feld gegeben. Es sind nur noch die Bedingungen an der Grenzfläche zweier verschiedener Körper zu ermitteln. Diese werden bestimmt aus dem HELMHOLTZschen Prinzip der Kontinuität der Übergänge, indem man die Grenze zweier Körper als eine sehr dünne Schicht ansieht, in welcher die Konstanten des einen Körpers sehr rasch übergehen in die des andern Körpers, in welchem aber an jeder Stelle die obigen Gleichungen noch gültig sind. Es folgt daraus, daß die zur Grenzfläche normalen Komponenten der elektrischen Verschiebungen keinen Sprung machen dürfen, während andererseits die zur Grenzfläche tangentialen Kräfte keinen Sprung machen. Ist also die Grenzfläche die xy-Ebene, so sind dort die Bedingungen zu erfüllen

$$\mathfrak{Z}_1 = \mathfrak{Z}_2 \qquad X_1 = X_2 \qquad Y_1 = Y_2 \quad .$$

Die erstere Gleichung gilt natürlich nur, wenn an der Grenzfläche nicht etwa durch besondere Ladung (Reibung) wahre Elektrizität erzeugt worden ist, sondern nur, wenn die beiden Körper, ohne daß die Grenzfläche von außen geladen ist, aneinander grenzen.

Bezeichnet man allgemein die Normale der Grenzfläche von 1 nach 2 gerechnet mit n, und die Größe der elektrischen Verschiebung in der Normale mit $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ in beiden Medien, die tangentiale Komponente mit $\mathfrak{T}_1$ und $\mathfrak{T}_2$, ferner die Größe der normalen elektrischen Kraft mit N_1 und N_2, die der tangentialen Kraft mit T_1 und T_2, so muß sein

$$\mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}_2 \quad \text{also} \quad N_1 \gtreqless N_2$$
$$T_1 = T_2 \quad \text{also} \quad \mathfrak{T}_1 \gtreqless \mathfrak{T}_2 \quad .$$ [1]

Aus den im vorhergehenden zusammengestellten Bedingungen, welche die elektrischen Kräfte in einem elektrostatischen Felde erfüllen müssen, ergeben sich nun vollständig ihre Eigenschaften.

Zunächst folgt aus den Bedigungen

$$\frac{\partial Z}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial z} = 0$$
$$\frac{\partial X}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial x} = 0$$
$$\frac{\partial Y}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial y} = 0 \quad ,$$

daß die Kräfte ein Potential haben müssen, daß also

$$X = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} \qquad Y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} \qquad Z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}$$

sein muß. Da ferner in den Leitern $X = 0$ $Y = 0$ $Z = 0$ sein soll so muß in diesen das Potential konstante Werte haben.

Während im allgemeinen an den einzelnen Stellen des Raumes

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0, \quad \text{d. h.} \quad \Delta \varphi = 0$$

[1] Es ergibt sich daraus das Brechungsgesetz elektrischer Kraftlinien $\frac{\operatorname{tang}\alpha}{\operatorname{tang}\beta} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$, das von W. v. BEZOLD, WIED. Ann. **21.** 401. 1884; A. PÉROT, C. R. **113.** 415. 1891; F. LOHNSTEIN, WIED. Ann. **44.** 164. 1891 geprüft wurde. S. auch H. PELLAT, C. R. **119.** 675. 1894.

ist, ist an manchen Stellen

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}$$

von Null verschieden, nämlich $= 4\pi k_f$.

Diese Stellen rühren einerseits davon her, daß an ihnen durch äußere, nicht elektrische Vorgänge, wie durch Reibung, wahre Verschiebungen erzeugt sind, die der Bedingung genügen, daß

$$\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial z}$$

von Null verschieden, nämlich $= 4\pi k_\omega$ ist. An solchen Stellen ist danach

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = \frac{4\pi k_\omega}{\varepsilon} \quad ,$$

also

$$k_f = \frac{k_\omega}{\varepsilon} \quad \text{und} \quad \Delta\varphi = -4\pi k_f \quad .$$

An Grenzflächen, an welchen wahre Elektrizität flächenhaft verbreitet ist, besteht der Zusammenhang, daß

$$\mathfrak{N}_2 - \mathfrak{N}_1 = 4\pi h_\omega$$

ist, wo h_ω die Flächendichtigkeit dieser wahren Ladung ist.

Daraus folgt zunächst, daß an jedem Leiter, der in einem elektrischen Felde sich befindet, wahre Elektrizität auftreten muß. Denn für den Isolator an der Oberfläche des Leiters hat $\mathfrak{N}_1$ einen von Null verschiedenen Wert, im Leiter aber ist $\mathfrak{N}_2 = 0$, also ist an einer solchen Grenzfläche immer wahre Elektrizität von der Dichtigkeit $h_\omega = -\frac{1}{4\pi}\mathfrak{N}_1$ vorhanden. Diese bezeichnet man als Influenzelektrizität. Die entsprechende freie Eektrizität ist $h_f = -\frac{1}{4\pi\varepsilon}\mathfrak{N}_1 = -\frac{1}{4\pi}N_1$.

Überall also, wo wahre Elektrizität vorhanden ist, ist auch freie vorhanden. Es gibt aber einen Fall, in welchem an einer Grenzfläche freie Elektrizität auftritt, auch wenn dort keine wahre Elektrität erzeugt ist. Das ist der Fall, wenn in dem elektrischen Felde zwei Isolatoren aneinander grenzen. In diesem Falle ist

$$\mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}_1 \quad ,$$

aber es ist daher $N_2 \gtrless N_1$, nämlich $\varepsilon_2 N_2 = \varepsilon_1 N_1$, also etwa

$$N_2 = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} N_1$$

und daher ist an dieser Grenzfläche

$$N_2 - N_1 = N_1\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1\right)$$

von Null verschieden. Die entsprechende freie Elektrizität hat also die Dichtigkeit

$$h_f = \frac{1}{4\pi} N_1 \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1\right) \quad .$$ [1]

Nach diesen Betrachtungen untersuchen wir das Potential einer beliebigen Verteilung von wahren Elektrizitäten in beliebigen Dielektrika. Das Potential φ muß überall im Raume der Gleichung $\Delta\varphi = 0$ genügen, außer an denjenigen Volumenelementen, welche elektrisch wahr geladen sind. Dort muß es der Bedingung $\Delta\varphi = -4\pi k_f$ genügen, wo k_f die entsprechende freie Elektrizität ist.

[1] S. auch A. ANDERSON, Proc. Cambridge Phil. Soc. 9. 292. 1897.

Ferner macht an allen Grenzflächen verschiedener Körper das Potential einen Sprung. Nämlich

1. an einem Leiter, der nicht mit wahrer Elektrizität durch Reibung oder dergl. versehen ist, ist, wenn der Leiter der Körper 2 der angrenzende Isolator der Körper 1 ist und die Normale von 1 nach 2 gezogen ist

$$\mathfrak{N}_1 = -4\pi h_\omega, \quad \text{also } N_1 = -4\pi \frac{h_\omega}{\varepsilon} = -4\pi h_f \quad .$$

Nun ist $N_1 = -\frac{\partial \varphi}{\partial n_1}$. Ziehen wir die Normale aber von dem Leiter nach außen, so ist an solcher Grenzfläche

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n_a} = -4\pi h_f \quad ,$$

während $\frac{\partial \varphi}{\partial n_i} = 0$ ist.

2. An einer Leiterfläche, welche durch Reibung wahre Elektrizität besitzt, ist entsprechend

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n_a} = -4\pi h_f \quad .$$

3. An der Grenzfläche zweier Isolatoren ist bei entsprechender Bezeichnung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial n_2} - \frac{\partial \varphi}{\partial n_1} = \frac{\partial \varphi}{\partial n_1}\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} - 1\right) = -4\pi h_f \quad .$$

Der Wert des Potentials hängt also allein ab von den freien Elektrizitäten, die in Volumenelementen oder auf Flächen verbreitet sind. An allen Grenzflächen macht der Differentialquotient des Potentials nach der Normale einen Sprung.

Um nun den Wert des Potentials φ zu ermitteln, können wir von dem GREENschen Satz (p. 18) Gebrauch machen. Sind U und V irgend welche zwei Funktionen, welche in einem Raum mit ihren ersten Differentialquotienten stetig sind, so ist

$$\int_R (U \varDelta V - V \varDelta U)\, d\tau = -\int_O \left(U \frac{\partial V}{\partial N} - V \frac{\partial U}{\partial N}\right) d\omega \quad .$$

Das erste Integral geht über den ganzen Raum, das zweite über die Oberfläche des Raumes. Die Differentialquotienten nach N sind nach dem Innern des Raumes zu nehmen. Sind Stellen in dem Raum vorhanden, an denen U oder V unstetig sind, so müssen wir diese etwa durch kleine Kugeln von dem Raum R ausschließen. Sind entsprechend Flächen vorhanden, an denen Unstetigkeiten der Funktionen oder ihrer Differentialquotienten vorkommen, so müssen wir durch zwei unendlich nahe zu beiden Seiten an diese gelegten Flächen auch diese aus dem Raum ausschließen.

Für U nehmen wir die Funktion $\frac{1}{r}$, wo r der Abstand von irgend einem Punkte O ist. Dieses U ist nur am Punkte O unstetig, ebenso seine Potentialquotienten. Wir schließen den Punkt O durch eine Kugel K aus. Für V nehmen wir das Potential φ.

Dann folgt aus p. 20 Gleichung 2, indem man in dem Raum eine Reihe von Grenzflächen I und II zwischen Leitern und verschiedenen Dielektrika annimmt, daß

$$\varphi_o = C + \int \frac{k_f\, d\tau}{r} + \int_I \frac{h_f d\omega}{r} + \int_{II} \frac{h_f d\omega}{r} \quad .$$

Da $k_f d\tau$ gleich der in dem Volumenelemente $d\tau$ liegenden freien Ladung de und $h_f d\omega$ gleich der Ladung de auf dem Flächenelement ist, so ist

$$\varphi_0 = C + \int\limits_R \frac{de}{r} + \int\limits_F \frac{de}{r} \quad ,$$

wo das letzte Integral über alle Flächen auszudehnen ist, auf denen freie Ladung vorhanden ist. Das Potential in einem beliebigen Punkte 0 berechnet sich also bis auf eine Konstante so, daß man jede, sei es in Volumina, sei es auf Flächen vorhandene freie Ladung durch ihren Abstand vom Punkte 0 dividiert und diese Quotienten alle summiert.

Das Potential φ an einem beliebigen Punkte läßt sich also direkt ausrechnen, wenn man alle freien Ladungen kennt. Es ist $\varphi = \int \frac{de_f}{r}$. Hierdurch ist die MAXWELLsche Theorie angeschlossen an die Fernwirkungstheorie. Denn das Potential berechnet sich so, als ob von jedem geladenen Element und nur von diesem ein Beitrag geliefert wird, der der Ladung direkt, ihrem Abstand von dem betrachteten Punkte umgekehrt proportional ist.

Die elektrische Energie eines vollständigen elektrostatischen Feldes, d. h. eines solchen, an dessen Grenzen die elektrischen Verschiebungen verschwinden, läßt sich folgendermaßen berechnen.

Es ist

$$S = \frac{1}{8\pi}\int (\mathfrak{X} X + Y\mathfrak{Y} + Z\mathfrak{Z})\, d\tau = -\frac{1}{8\pi}\int \left(\mathfrak{X}\frac{\partial\varphi}{\partial x} + \mathfrak{Y}\frac{\partial\varphi}{\partial y} + \mathfrak{Z}\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right) d\tau \quad .$$

Da

$$\mathfrak{X}\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{X}\varphi) - \varphi\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial x}$$

ist, und da ferner

$$\int\limits_R \frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{X}\varphi)\, d\tau = -\int\limits_O \mathfrak{X}\varphi\cos(Nx)\, d\omega = 0$$

ist, wenn O die Oberfläche des Raumes R bedeutet, für welche $\mathfrak{X} = 0$ sein soll, so ist

$$S = \frac{1}{8\pi}\int \varphi\left(\frac{\partial\mathfrak{X}}{\partial x} + \frac{\partial\mathfrak{Y}}{\partial y} + \frac{\partial\mathfrak{Z}}{\partial z}\right) d\tau = \tfrac{1}{2}\int \varphi k_w\, d\tau = \tfrac{1}{2}\int\limits_R \varphi\, de_w \quad ,$$

worin k_w die Dichtigkeit der wahren Elektrizität, de_w die wahre Ladung eines Volumenelementes ist. Da nun

$$\varphi = \int\limits_R \frac{de_f}{r}$$

ist, so wird

$$S = \tfrac{1}{2}\int \varphi\, de_w = \tfrac{1}{2}\int\limits_R\int\limits_R \frac{de_f\, de_w}{r} = \frac{\varepsilon}{2}\int\limits_R\int\limits_R \frac{de_f\, de_f'}{r} = \frac{1}{2\varepsilon}\int\limits_R\int\limits_R \frac{de_w\, de_w'}{r} \quad .$$

Sind in dem Raum R, der die Dielektrizitätskonstante ε besitzt, bloß zwei wahre Ladungen E_w und E_w' vorhanden, so ist die Energie dieses Raumes

$$S = \frac{1}{2\varepsilon}\left(\frac{E_w E_w' + E_w' E_w}{r}\right) = \frac{1}{\varepsilon}\frac{E_w E_w'}{r} \quad .$$

Wird der Abstand dieser beiden Ladungen um dr vergrößert, so ändert sich die Energie um

$$dS = -\frac{1}{\varepsilon} E_w E_w' \frac{dr}{r^2} \quad .$$

Diese Abnahme der Energie ist ein Zeichen dafür, daß bei dieser Zunahme der Entfernung auf Kosten der Energie nach außen Arbeit geleistet wurde. Es muß daher zwischen den beiden wahren Ladungen eine Kraft K existieren, welche bei der Vergrößerung um dr nach außen die Arbeit leistet

$$dW = K\,dr$$

und es muß $dW = -dS$ sein, also

$$K = \frac{E_w E_w'}{\varepsilon r^2} \quad .$$

Diese Kraft K zwischen den beiden Ladungen ist eine abstoßende, wenn E_w und E_w' gleiches Vorzeichen haben. Für den Fall $\varepsilon = 1$ drückt sie das COULOMBsche Gesetz aus, sie gibt zugleich für ein beliebiges Dielektrikum die erfahrungsgemäß richtige Erweiterung. Das Grundgesetz der Ferwirkungstheorie erscheint also hier, in erweiterter Form, als Folgerung aus den MAXWELLschen Annahmen.

In der MAXWELLschen Theorie spielt aber die Dielektrizitätskonstante der Körper noch eine weitergehende Rolle, sie tritt nicht bloß bei den elektrostatischen Erscheinungen auf, sondern sie bestimmt auch zusammen mit der magnetischen Permeabilität die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in den Isolatoren. In der Tat ergibt sich diese Geschwindigkeit c in einem beliebigen Isolator zu

$$c = \frac{1}{A\sqrt{\varepsilon\mu}} \quad ,$$

worin A der reziproke Wert der kritischen Geschwindigkeit ist, d. h. des Verhältnisses zwischen den elektrostatischen und den elektromagnetischen Einheiten, welches Verhältnis sich bekanntlich gleich der Lichtgeschwindigkeit im freien Raum, also gleich angenähert $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec experimentell ergab. Da die magnetische Permeabilität für alle Isolatoren eine Zahl ist, die von 1 erst in der fünften Dezimale abweicht, so kann man also durch Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit c elektrischer Wellen auch die Dielektrizitätskonstante ε messen. Bezeichnet man $\frac{1}{A}$, die Geschwindigkeit des Lichtes im freien Raume, mit c_0, so sagt obige Gleichung, daß

$$\sqrt{\varepsilon\mu} = \frac{c_0}{c} \quad .$$

Das Verhältnis $\frac{c_0}{c}$ der Geschwindigkeit des Lichtes im freien Raum und in einem Körper ist aber in der Optik als der Brechungsexponent n des Körpers bekannt. Es ergibt sich daraus die zuerst von MAXWELL aufgestellte Beziehung

$$\varepsilon\mu = n^2 \quad ,$$

oder da $\mu = 1$ ist, $\varepsilon = n^2$.

IV. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Wellenlänge (Elektrische Dispersion).

Wenn man die Dielektrizitätskonstante rein statisch definiert als das Verhältnis der Kapazitäten eines Kondensators, der einmal das Dielektrikum, das andere Mal Luft als Zwischenraum hat, so ist damit eine ganz bestimmte, wirkliche Konstante definiert. Um aber die Kapazitäten zu messen, kann man sich nicht immer rein statischer Methoden bedienen, bei denen die Zeit ganz irrelevant ist, sondern man muß, um Fehlerquellen zu vermeiden, die durch Oberflächenleitung, schlechte Isolation u. dergl. entstehen, die Kapazität nicht durch rein statische, sondern durch quasistatische Methoden messen, Methoden, bei denen man entweder kurze einmalige Ladungen oder in gewissem Tempo aufeinander folgende wechselnde Ladungen des Kondensators benutzt. Die Versuche, die so auf verschiedenfache Weise angestellt wurden, zeigten, daß man für die Dielektrizitätskonstante immer kleinere Werte bekam, wenn man mit kurzen Ladungszeiten operierte, als wenn man mit rein statischen, langen Ladungen arbeitete. Dieses Resultat wurde so gedeutet, daß man bei kurzen Ladungszeiten die Fehler, welche durch Leitung entstehen, besser beseitige und man glaubte daher, daß der möglichst kleinste bestimmte Wert der Dielektrizitätskonstante der wahrste sei.

Als indes LECHER[1] zu äußerst kurzen Ladungszeiten überging (0,000 000 36 Sekunden), wie man sie durch HERTZsche Schwingungen erzeugen kann, fand er, daß die Dielektrizitätskonstante einiger Substanzen sogar wieder größer wurde als bei größeren Ladungszeiten.

Auch die oben angeführte MAXWELLsche Beziehung

$$\varepsilon = n^2$$

zeigte sich nur für wenige Körper erfüllt. MAXWELL selbst nahm an, daß man als Brechungsexponenten in dieser Gleichung die Konstante der CAUCHYschen Dispersionsformel nehmen müßte, da die Ladungszeiten, mit denen man die Dielektrizitätskonstante mißt, sehr groß gegen die Schwingungsdauer von Lichtwellen seien. Das ist im allgemeinen richtig, da selbst die kürzesten Ladungszeiten (z. B. die oben erwähnte LECHERsche) noch millionenmal größer sind, als die Schwingungsdauer des gelben Lichtes. Und doch ergab sich nur in wenigen Fällen eine gute Bestätigung der MAXWELLschen Beziehung, während in den meisten Fällen ganz erhebliche und unerklärte Abweichungen von ihr sich zeigten. Am schlimmsten wurde diese Diskrepanz, als die Dielektrizitätskonstante des Wassers von COHN und ARONS[2] und später von andern zu 80 bestimmt wurde, während das Quadrat des Brechungsindex noch nicht 2 ist, sodaß dabei auch nicht einmal eine angenäherte Gültigkeit der MAXWELLschen Beziehung vorhanden war.

Die Schwierigkeit wurde noch größer, aber auch die Lösung derselben ermöglicht, als GRAETZ und FOMM[3] bei einer Untersuchung über die Dielektrizitätskonstante von Körpern durch elektrische Schwingungen verschiedener Periode in dem Beryll einen Körper fanden, der einen ganz unregelmäßigen Gang der Dielektrizitätskonstante zeigte. Mit wachsender Schwingungsdauer der angewendeten Wellen nahm nämlich die Dielektrizitätskonstante zuerst ab bis zu einem Minimum, dann zu bis zu einem Maximum, um endlich für sehr lange Wellen wieder abzunehmen. Dieser Gang der Dielektrizitätskonstante ist ganz derselbe, wie er bei dem Brechungsexponenten in den Gebieten anomaler Dispersion bekannt ist

[1] E. LECHER, WIED. Ann. **42**. 142. 1891. — [2] E. COHN u. L. ARONS, WIED. Ann. **33**. 24. 1888. — [3] L. GRAETZ u. L. FOMM, Münch. Sitzungsber. **24**. 189. 1894; WIED. Ann. **54**. 626. 1895.

und daraus läßt sich schließen, daß auch in dem Gebiet langer, elektrischer Wellen die Körper Dispersion zeigen, die man früher nur bei den kurzen Licht- oder Wärmewellen als vorhanden annahm. Danach ist also allgemein zu sagen, daß die Dielektrizitätskonstante eines Körpers keine wirkliche Konstante ist, sondern abhängt von der Wellenlänge der Schwingungen, durch die sie gemessen wird. Daß die Dielektrizitätskonstante der meisten Körper, statisch oder quasi-statisch (d. h. durch Schwingungen von verhältnismäßig langer Periode) bestimmt, sich meistens viel größer ergibt als das Quadrat des Brechungsindex, ist danach dadurch zu erklären, daß auch im Gebiet der langen Wellen noch Absorption und daraus folgende anomale Dispersion vorkommt. Wenn sich die Dielektrizitätskonstante um so größer ergibt, je kleiner die angewendete Wellenlänge ist (ein Fall, der oben bei den LECHERschen Versuchen erfüllt war), so hat man es danach mit einem Gebiet normaler Dispersion zu tun. Wenn die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Wellenlänge selbst wächst, ein Fall, der im Gebiet der sehr langen Wellen meistenteils auftritt, so müssen bei kürzeren Wellenlängen anomale Dispersionen stattgefunden haben, die ihren Einfluß noch geltend machen. Und wenn endlich der Gang der Dielektrizitätskonstante so ist, wie oben beim Beryll beschrieben, so ist man im Gebiet der anomalen Dispersion selbst.

Danach gehört zu einer vollständigen Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften der Körper die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die gewöhnlichen optischen Brechungsexponenten für die Licht- und Wärmewellen sind dann nichts anderes als die Wurzeln aus den Dielektrizitätskonstanten für dieses spezielle Gebiet der Wellenlängen und sie bilden einen kurzen Anhang zu der großen Kurve, welche ε (die Dielektrizitätskonstante) als Funktion von λ (der Wellenlänge) darstellt.

Die Untersuchung einer großen Reihe von Körpern nach dieser Richtung ist hauptsächlich von DRUDE und seinen Schülern (s. u.) ausgeführt worden.[1]

Da die normale und anormale Dispersion auf der Absorption der Schwingungen beruht, diese letztere aber in elektrischer Beziehung sich als Leitungsfähigkeit der Körper ausspricht, so hängt mit der Dielektrizitätskonstante auch die Leitungsfähigkeit zusammen, sie ist normal und anormal in den gleichen Gebieten wie diese (s. elektrische Leitungsfähigkeit).

V. Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

Die Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante gehen in der Hauptsache auf drei Grundformen zurück.

1. Kapazitätsmethode. Da die Kapazität $\varkappa'$ eines Kondensators, der das Dielektrikum mit der Konstante ε als Zwischenschicht besitzt, εmal so groß ist, wie die Kapazität desselben Kondensators $\varkappa$, der mit Luft gefüllt ist, so ist

$$\varepsilon = \frac{\varkappa'}{\varkappa} \quad .$$

Aus dem Verhältnis der Kapazitäten eines Kondensators bestimmt sich ε.

2. Kraftwirkungsmethode. Da das COULOMBsche Gesetz für die mechanische Kraft, mit der zwei elektrisierte Körper aufeinander wirken, falls sie in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante ε liegen, den Ausdruck besitzt

$$K = \frac{1}{\varepsilon}\frac{e e'}{r^2} \quad ,$$

[1] Die Einwände von J. HANAUER, WIED. Ann. 65. 789. 1898, gegen diese Auffassungen sind wohl nur für seine speziellen Versuche zutreffend.

so kann man durch Messung dieser Kraft und der Ladungen und Abstände die Konstante ε bestimmen.

Eine zweite Abart dieser Methode besteht in folgendem. Da dieselben Körper, in Luft einander gegenübergestellt, die Kraft

$$K = \frac{e e'}{r^2}$$

geben, so bestimmt das Verhältnis $\frac{K'}{K}$ direkt die Konstante ε. Aus dem COULOMBschen Gesetz für zwei geladene Punkte ergibt sich ohne weiteres die Kraft für geladene ausgedehnte Körper. Auch für diese ist ε entweder direkt aus der Messung der Kraft und Ladung, oder aus dem Verhältnis der Kräfte in Luft und in dem Dielektrikum zu bestimmen.

3. Methode der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit V elektrischer Wellen in einem Medium von der Dielektrizitätskonstante ε ist

$$V = 3 \cdot 10^{10} \sqrt{\varepsilon \mu} \quad ,$$

worin μ die magnetische Permeabilität ist, die stets gleich 1 gesetzt werden kann. Indem man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen in dem Dielektrikum mißt, oder die von ihr abhängigen Wellenlänge, oder direkt den Brechungsexponenten $n = \frac{V}{3 \cdot 10^{10}}$, kann man ε bestimmen.

Diese drei Hauptmethoden erfordern natürlich mannigfache spezielle Anordnungen, je nachdem es sich erstens um die Bestimmung der Konstanten für feste, flüssige, gasförmige oder kristallinische Körper handelt, zweitens je nachdem die Leitungsfähigkeit der Substanz eine geringere ober größere ist und drittens je nachdem die Messung für rein statische Zustände oder für variable Zustände von geringerer oder größerer Schwingungszahl ausgeführt werden soll.

A. Kapazitätsmethode.

Die Kapazitätsmethode ist anwendbar für feste isotrope Körper, Flüssigkeiten und Gase. Für feste Körper ist indes die Methode in direkter Anwendung manchen Fehlerquellen ausgesetzt, insbesondere der, daß die freie Oberfläche der dielektrischen Platte selbst geladen ist. Deshalb schiebt man am besten die zu bestimmende Platte zwischen die Kondensatorplatten so ein, daß sie diese nicht berührt, sondern einen Luftzwischenraum läßt.

Bezeichnet man den ganzen Abstand der Kondensatorplatten mit m, die Dicke des Dielektrikums mit n, so ergibt sich das Verhältnis der Kapazitäten, wenn einmal die Platte angewendet wird, das andere Mal nicht[1]

$$\frac{x_1}{x} = \frac{m\,\varepsilon}{n + (m - n)\,\varepsilon} \quad ,$$

woraus ε zu berechnen ist.

Statt den Abstand m direkt zu messen, kann man nach Einbringung des Dielektrikums den Plattenabstand so verändern, daß die Kapazität wieder die frühere ist. Oder man kann eine Flüssigkeit von gleicher Dielektrizitätskonstante wie der feste Körper sich herstellen, sodaß die Kapazität durch Einschieben des festen Körpers nicht geändert wird.[2]

Zu den Messungen kann man auch vorteilhaft eine Nullmethode anwenden, indem man die beiden Kondensatoren, den mit Luft und den mit dem Dielektrikum versehenen, gleichzeitig in entgegengesetzter Weise auf das Messinstrument wirken läßt.

---

[1] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **67.** 1. 1873. — [2] H. STARKE, WIED. Ann. **60.** 629. 1897; **61.** 804. 1897.

Die Kapazität läßt sich entweder elektrometrisch messen, oder galvanometrisch. Für Nullmethoden kann man auch ein Telephon anwenden.

Ferner kann man die Schwingungsdauer der Schwingungen bestimmen (durch ein HELMHOLTZsches Pendel), welche der betreffende Kondensator bei gleichem Schließungkreis liefert, wenn er einmal Luft, das andere Mal die Substanz als Zwischenschicht enthält. Diese Schwingungsdauer ist proportional der Wurzel aus der Kapazität.[1] Auch die Zeit, in welcher die Ladung eines Kondensators bei der Entladung durch einen Widerstand auf einen bestimmten Bruchteil herabsinkt, hängt von der Kapazität ab, und indem jene gemessen wird, ist auch ein Maß für diese erhalten.[2] Die letzteren beiden Methoden geben die Werte von ε für verhältnismäßig rasche Schwingungen.

Eine Abart dieser Methode ist von HERTZ angegeben, von THWING[3] benutzt worden. Man bringt einen Drahtkreis mit der zu bestimmenden Kapazität in Resonanz mit einem Drahtkreis mit variablem Kondensator und ersetzt dann die gesuchte Kapazität ohne Änderung der Resonanz durch eine bekannte.

Falls die Substanzen verhältnismäßig gut leitend sind, kann man die Kapazitäten der beiden Kondensatoren in der WHEATSTONEschen Brücke mit Wechselströmen und Telephon vergleichen, wenn man noch die Leitung in der Brücke durch besondere Widerstände kompensiert.[4]

Auch für sehr rasche Schwingungen, wie sie bei der Entladung eines Kondensators entstehen, kann man die WHEATSTONEsche Brücke anwenden, wenn man in die vier Zweige Kondensatoren einschaltet, zwei ziemlich gleiche Kondensatoren in die eine Hälfte, den zu messenden und einen regulierbaren Vergleichskondensator in die andere Hälfte. Bei Stromlosigkeit der Brücke verschwinden die Funken zwischen zwei Spitzen in ihr.[5]

B. Kraftwirkungsmethoden.

Diese Methoden sind anwendbar bei festen Körpern, insbesondere Krystallen und Flüssigkeiten.

Für Flüssigkeiten benutzt man die Methode in der Form, daß man bei einem Quadrantelektrometer den Ausschlag der Nadel bestimmt, wenn einmal das ganze Elektrometer mit der Flüssigkeit, das andere Mal mit Luft gefüllt ist und beide Mal dasselbe Potential von außen angelegt wird. Bei gleichem Potential von Quadranten und Nadel ist die mechanische Kraft, die auf die Nadel wirkt, der Dielektrizitätskonstante proportional. Man verwendet am besten Wechselströme wegen der Leitung.[6]

Für feste Körper lassen sich die Kraftwirkungen in zweierlei Art benutzen. BOLTZMANN[7] verglich die Anziehungswirkungen, welche eine geladene Standkugel auf eine influenzierte Metallkugel und auf eine gleich große influenzierte Kugel aus dem betreffenden Dielektrikum ausübte. Das Verhältnis dieser Kräfte bestimmt die Dielektrizitätskonstante.

GRAETZ und FOMM[8] untersuchten die Drehungen, welche Stäbchen oder

[1] N. SCHILLER, POGG. Ann. **152**. 535. 1874. — [2] E. COHN u. L. ARONS. WIED. Ann. **28**. 454. 1886. — [3] W. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. 286. 1894. — [4] W. NERNST, Ztschr. f. phys Chem. **14**. 622. 1894. J. C. PHILIP, ibid. **24**. 18. 1895. D. TURNER, Ztschr. f. phys. Chem. **35**. 385. 1901. — [5] W. NERNST, WIED. Ann. **60**. 600. 1897. — [6] P. SILOW, POGG. Ann. **156**. 389. 1875. E. COHN u. L. ARONS, WIED. Ann. **33**. 13. 1888. S. TERESCHIN, ibid. **36**. 792. 1889. F. HEERWAGEN, ibid. **48**. 35. 1892. J. F. SMALE, ibid. **57**. 215. 1896. — [7] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **67**. 17. 1873; **68**. 81. 1873; **70**. 307. 1874; POGG. Ann. **151**. 482. 1874. ROMICH u. NOWAK, Wien. Ber. (2) p. 380. 1874. Ein Quadrantelektrometer mit dielektrischer Nadel benutzten zu gleichem Zwecke TROUTON u. WILLY, Phil. Mag. (5) **33**. 529. 1892. — [8] L. GRAETZ u. L. FOMM, Münch. Sitzungsber. p. 189. 1894; WIED. Ann. **54**. 626. 1895. L. LOMBARDI, Nuov. Cim. (4) **2**. 203. 1896. R. FELLINGER, DRUDES Ann. **7**. 333. 1902.

Scheiben aus der dielektrischen Substanz in dem konstanten Felde eines Kondensators erfuhren, wenn sie unter 45° gegen die Kraftlinien aufgehängt waren. Die Dielektrizitätskonstante ergab sich entweder durch Vergleichung der Drehungswinkel bei einem Stäbchen und einer Scheibe aus derselben Substanz, oder durch Vergleichung der Drehungen eines Stäbchens bezw. Scheibe der zu untersuchenden Substanz mit der einer Normalsubstanz, oder endlich durch direkte Messung der elektrischen Kraft des Feldes und der Drehung einer Substanz allein. Die Methode läßt sich für Schwingungen beliebiger Periode anwenden, erlaubt daher die Dispersion der Dielektrizitätskonstante zu messen und sie eignet sich insbesondere zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen nach verschiedenen Richtungen, insbesondere da sie wenig Substanz erfordert.

C. Methode der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen.

Diese Methode läßt sich naturgemäß nur für rasche Schwingungen anwenden. Man bestimmt bei einer bestimmten Schwingungsdauer der elektrischen (HERTZschen) Schwingungen die Wellenlänge λ_0, wenn die Wellen durch Luft, und die Wellenlänge λ, wenn sie durch das betreffende Dielektrikum gehen. Ist V_0 die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in der Luft, V diejenige im Dielektrikum, so ist

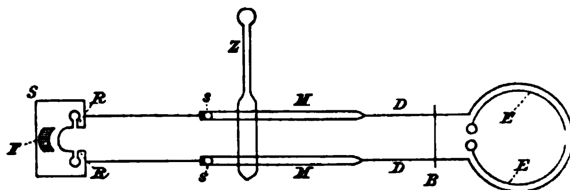
$$\frac{V_0}{V} = \sqrt{\varepsilon\mu} = \frac{\lambda_0}{\lambda} \quad ,$$

also, da $\mu = 1$ gesetzt werden kann.

$$\varepsilon = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2 \quad .$$

Die Methode ist auf mehrfache Weise benutzt worden.

Man läßt elektrische Wellen durch ein doppeltes Drahtviereck gehen, sodaß sie sich im wesentlichen in dem Zwischenraum zwischen den Drähten verbreiten und bestimmt die Knotenpunkte in diesem Drahtviereck, woraus sich die Wellenlänge ergibt.[1] Indem man eine Seite des Vierecks in Flüssigkeit legt, wird die



Figur 29.

Wellenlänge geändert. Zweitens kann man die LECHERschen Drähte in entsprechender Weise benutzen. Die ausführlichsten Versuche darüber sind von DRUDE angestellt worden.[2] Er benutzt einen BLONDLOTschen Erreger und läßt von einem zu diesem konzentrischen Drahtkreis die Wellen in die LECHERsche Drahtleitung gehen. Hinten sind die Drähte geschlossen. In der Nähe des Erregers wird der erste Knoten überbrückt und es wird durch das Aufleuchten einer aufgelegten Geißlerröhre konstatiert, wenn eine verschiebbare Brücke auf dem nächsten Knoten liegt. Der Abstand zwischen beiden ist die Länge einer stehenden Welle. Führt man die Drähte durch einen Trog mit Flüssigkeit, so

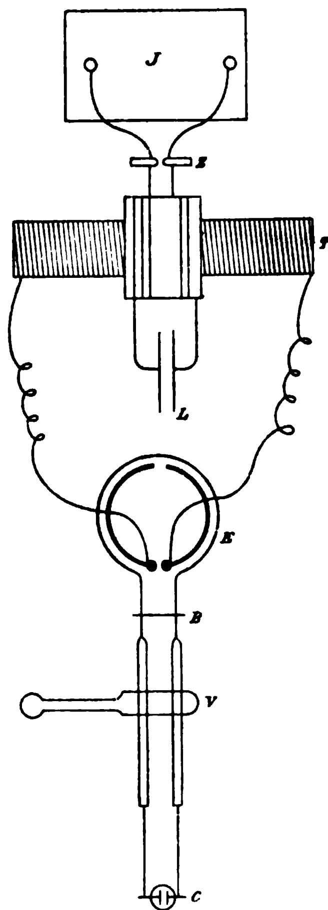
---

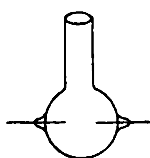
[1] E. LECHER, Wied. Ann. **41.** 850. 1890. H. RUBENS, ibid. **42.** 153. 1891. L. ARONS u. H. RUBENS, ibid. **42.** 581 und **44.** 206. 1891. E. COHN, ibid. **45.** 370. 1892. E. COHN u. P. ZEEMAN, ibid. **57.** 15. 1896. [2] P. DRUDE, ibid. **55.** 633. 1895; **58.** 1 u. **59.** 17. 1896; **61.** 466. 1897. P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 267. 1897.

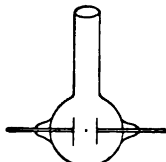
bestimmt man auf dieselbe Weise die Wellenlänge in dieser und aus beiden Messungen zusammen die Dielektrizitätskonstante.

Man kann auch das Drahtsystem hinten offen lassen und einen Kondensator anfügen, der mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt ist. Die Geißlerröhre leuchtet auf, wenn dieser Kondensator an eine bestimmte Stelle entfernt von der ersten Brücke angelegt wird, und sie leuchtet ohne Kondensator auf, wenn eine andere bestimmte Stelle metallisch überbrückt wird. Der Unterschied dieser Stellungen hängt von der Dielektrizitätskonstante ab und dient dazu, theoretisch oder empirisch diese letztere zu bestimmen. Die Anordnung dazu[1] ist in Figur 29 gezeichnet. Das LECHERsche Drahtsystem mit der Geißlerröhre *Z* endet hinten in das verschiebbare Stück *S*, in welches ein mit der Flüssigkeit beschickter kleiner Kondensator, wie Figur 30 oder Figur 31 eingesetzt werden kann.

Bei der neuesten Anordnung dieser Methode,[2] die in Figur 32 gezeichnet ist, verwendet DRUDE einen Teslatransformator *T*. Von einem Induktorium *I* führen Drähte zu einer Funkenstrecke *Z* zwischen Zinkstücken, deren Licht abgeblendet wird. Von da führen Drähte, die um die Holztrommel gewickelt sind und die zugleich die Primärwindungen des Transformators sind, zu der Leydener Flasche *L*. Die Sekundärpole des Transformators sind mit den Endkugeln des BLONDLOTschen Erregers *E* verbunden. Die parallelen Drähte werden bei *B* durch einen zur Erde ageleiteten Bügel überbrückt, *V* ist die Vakuumröhre, *C* ist der kleine Kondensator mit der zu untersuchenden Flüssigkeit.




Figur 30.


Figur 31.

Figur 32.

Eine besondere Art der Messung des elektrischen Brechungsexponenten ist von COLE[3] nach der Anleitung von RUBENS angewendet worden. Bei verhältnismäßig kurzen elektrischen Wellen (Wellenlänge in Luft 5 cm) maß er nämlich die Intensität der unter verschiedenen Einfallswinkeln von der Substanz reflektirten Wellen. Aus den FRESNELschen Formeln ergab sich daraus der Brechungsexponent, also die Dielektrizitätskonstante der Substanz.

Bei sehr kurzen Wellen kann man direkt den Brechungsexponenten messen, indem man ein Prisma aus der zu untersuchenden Substanz anwendet. Derartige Messungen sind von ELLINGER, LEBEDEW und LAMPA[4] ausgeführt worden.

[1] P. DRUDE, WIED. Ann. **61.** 470. 1897. — [2] P. DRUDE, DRUDES Ann. **8.** 336. 1902. — [3] R. S. COLE, WIED. Ann. **57.** 290. 1896. — [4] H. ELLINGER, WIED. Ann. **46.** 511. 1892; **48.** 108. 1893. P. LEBEDEW, WIED. Ann. **56.** 1. 1895. A. LAMPA, WIED. Ann. **61.** 79. 1897.

VI. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten fester Körper.

Die meisten Versuche über Dielektrizitätskonstanten fester Körper wurden nach der Kapazitätsmethode angestellt.

Bei den verschiedenen Beobachtern sind dabei die Art der Messung der Kapazität und die Einrichtung der Kondensatoren verschieden. Bei den ersten Messungen dieser Art berührten noch die Dielektrika die Belegungen. Deswegen sind diese Messungen nicht einwandsfrei. Sie wurden angestellt außer von FARADAY noch von BELLI[1], HARRIS[2] (Elektrometer), MATTEUCI[3] (Anziehungsmethode), W. SIEMENS[4] (Wippe mit Galvanometer). SIEMENS erhielt für Gase kein von Luft verschiedenes Resultat, für Stearin erhielt er 0·78, für Schwefel 2·9.

Bei den neueren Versuchen, bei denen die festen Dielektrika die Platten nicht berührten, sollen nur kurz die Methoden charakterisiert und die Resultate angegeben werden.

1. ROSSETTI[5] bestimmte die Kapazität von Kondensatoren aus der Zahl der Entladungen zwischen den zwei Kugeln einer Influenzmaschine, die mit den Platten des Kondensators verbunden waren. Er erhielt so für

Glas	Wallrat	Ebonit	Schwefel
3·45	2·18	2·08	1·81

Die Zahlen sind aber recht ungenau.

2. BOLTZMANN[6] arbeitete die Kapazitätsmethode praktisch und theoretisch sorgfältig aus, indem er alle Fehlerquellen berücksichtigte. Er arbeitete mit dem Quadrantelektrometer und fand für

Hartgummi	Paraffin	Schwefel	Kolophonium
3·15	2·32	3·84	2·51

3. BOLTZMANN[7] bestimmte die Dielektrizitätskonstanten fester Körper auch durch Messung der anziehenden Kräfte. Eine feste Standkugel wurde elektrisiert und influenzierte eine nahe vor ihr aufgehängte bewegliche Kugel eines Dielektrikums und zog sie dadurch an. Die Ablenkung dieser Kugel wurde gemessen, dann auch die einer gleich großen Stanniolkugel unter gleichen Verhältnissen. Es ergab sich daraus die Dielektrizitätskonstante. Sind A und A_1 die unter gleichen Umständen beobachteten Ablenkungen der dielektrischen und der metallischen Kugel, so ist

$$\frac{A}{A_1} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon - 2} .$$

Es erwies sich dabei notwendig, die Standkugel nicht dauernd zu laden, da die Influenz auf die dielektrischen Kugeln mit der Zeit größer wird. Vielmehr durften die Ladungen nur etwa bis $^1/_{64}$ Sekunde lang dauern. Auf diese Weise erhielt BOLTZMANN für

Schwefel	Hartgummi	Paraffin	Kolophonium
3·90	3·48	2·32	2·48

4. Ähnliche Versuche machten ROMICH und NOWAK[8] mit anderen Substanzen und erhielten für

Glas	Flußspat	Quarz	Kalkspat ⊥ Achse	Kalkspat ∥ Achse	Selen	Schwefel mit Graphit
7·5	6·7	4·6	7·7	7·5	10·2	4·0

[1] BELLI, Corso element de fisica **3**. 239. 1858. — [2] S. HARRIS, Phil. Trans. **132**. 165. 1842. — [3] C. MATTEUCI, C. R. **48**. 780. 1859; Ann. Chim. Phys. (3) **27**. 133. 1849. — [4] W. SIEMENS, POGG. Ann. **102**. 91. 1857. — [5] ROSSETTI, Nuov. Cim. (2) **10**. 171. 1873. — [6] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **66**. 1. 1872; **67**. 17. 1873. — [7] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **67**. 17. 1873; **68**. 81. 1873; **70**. 307. 1874; POGG. Ann. **151**. 482. 1874. — [8] ROMICH u. NOWAK, Wien. Ber. (2) **70**. 380. 1874.

5. FELICI[1] bestimmte an der Drehwage direkt die durch ein Dielektrikum hindurch stattfindende Elektrisierung einer Metallplatte, die von einer in meßbarer Weise geladenen Metallkugel ausging. Die Dielektrika waren in Würfelform angewendet. Es ergab sich ε für

Glas	Wallrat	Schwefel
3·35	2·25	1·78

6. GIBSON und BARCLAY[2] wendeten einen Kondensator mit dem zu untersuchenden Dielektrikum an und als Meßapparat ein Quadrantelektrometer. Aber sie kompensierten den Ausschlag des Elektrometers durch den gegenwirkenden Ausschlag von einem andern geladenen Kondensator, dessen Kapazität in meßbarer Weise verändert werden konnte. Er bestand nämlich aus zwei Messingröhren, innerhalb deren eine dritte engere Messingröhre konachsial verschoben werden konnte. Sie bestimmten so den Wert von ε für

Paraffin zu 1·977 .

7. GORDON[3] benutzte einen Kondensator, der aus fünf Platten bestand, um ebenfalls eine Nullmethode anzuwenden. Drei große Platten *a*, *c*, *e* enthielten zwischen sich zwei kleinere Platten *b* und *d*. Die mittelste der großen Platten *c* war mit der Nadel eines Quadrantelektrometers verbunden. Es wurden nun die äußersten Platten (*a* und *e*) mit dem einen Pol eines Induktionsapparates, die mittelste *c* mit dem andern Pol derselben verbunden. Dann gingen durch die Zwischenschicht Polarisationen von wechselnder Richtung und zwar von *c* nach *a* und nach *e* hin. Die beiden kleinen Platten *b* und *d* waren mit den beiden Quadranten eines Quadrantelektrometers verbunden und konnten, wenn der ganze Apparat in Luft war, so gestellt werden, daß das Elektrometer in Ruhe blieb. Wurde dann zwischen *a* und *b* eine dielektrische Platte eingeschoben (ohne *a* und *b* zu berühren), so gab das Elektrometer einen Ausschlag, der durch Verschiebung der Platte *a* wieder kompensiert werden konnte. Diese Verschiebung wurde gemessen und gab die Dielektrizitätskonstante. So wurde gefunden (n gleich Brechungsindex, ε Dielektrizitätskonstante)

	ε	n^2		ε	n^2
Ebonit	2·284	—	Paraffin	1·9936	2·021
Guttapercha	2·462	—	Schwefelkohlenstoff	1·81	2·595
CHATTERSONS Mischung	2·547	—	Doppelt extra dichtes Flintglas	3·164	3·049
Schwarzer Kautschuk	2·220	—	Extra dichtes Flintglas	3·054	2·908
Vulkanisierter Kautschuk	2·497	—	Leichtes Flintglas	3·013	2·534
Schwefel	2·58	4·47	Hartes Crownglas	3·108	2·283
Schellack	2·74	—	Gewöhnliches Glas	3·243	2·380

8. HOPKINSON[4] stellte seine Versuche zum Teil mit demselben Apparat wie GORDON, zum Teil in derselben Weise wie GIBSON und BARCLAY an. Nach beiden Methoden stimmten seine Resultate überein. Aber sie wichen zum Teil sehr ab von denen von GORDON. Er erhielt folgende Zahlen für ε:

Doppelt extra dichtes Flintglas	9·096	Hartes Crownglas	6·96
Dichtes Flintglas	7·376	Tafelglas	8·45
Leichtes Flintglas	6·70	Paraffin	2·29
Sehr leichtes Flintglas	6·61	Steinsalz[5]	14

9. SCHILLER[6] bestimmte die Dielektrizitätskonstanten bei außerordentlich kurzen Ladungen. Er beobachtete nämlich mittels des HELMHOLTZschen Pendelunterbrechers[7] die Schwingungsdauer der Oszillationen, welche bei der Ent-

[1] FELICI, Nuov. Cim. (2) **5.** 5 u. **6.** 73. 1871. — [2] GIBSON u. BARCLAY, Phil. Trans (2) **161.** 573. 1873. — [3] E. GORDON, Phil. Trans. **170.** 417. 1879. — [4] HOPKINSON, Phil. Trans. **168.** 17. 1878; **172.** 85. 1881. — [5] HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. London **43.** 156. 1887. — [6] N. SCHILLER, POGG. Ann. **152.** 555. 1874. — [7] H. v. HELMHOLTZ, Monatsber. d. Berl. Ak. 1871. p. 292; Ges. Abh. **1.** 629.

ladung eines Kondensators stattfinden. Da diese Schwingungsdauer außer vom Selbstpotential der Schließung abhängt von der Kapazität des Kondensators (s. o. p. 45), so konnte er durch Einschieben von dielektrischen Platten das Verhältnis der Kapazitäten und danach die Dielektrizitätskonstante bestimmen. Dabei war die Ladungsdauer des Kondensators im Mittel etwa 0·0006 Sekunden. Er bestimmte auch noch die Dielektrizitätskonstanten derselben Stoffe mit der SIEMENSschen Wippe, wobei Ladungsdauern von ungefähr 0·02 Sekunden angewendet wurden. Es ergaben sich folgende Resultate (wobei I die Zahlen nach der ersten Methode, II die nach der SIEMENSschen Methode sind):

	ε I	ε II		ε I	ε II
Hartgummi	2·21	2·76	Paraffin (milchweiß)	1·85	2·47
Reiner Kautschuk (braun)	2·12	2·34	Halbweißes Glas	3·31	4·12
Vulkanisierter Kautschuk (grau)	2·69	2·94	Weißes Spiegelglas	5·83	6·34
Paraffin (durchsichtig)	1·68	1·92			

Man ersieht aus diesen Zahlen, daß die Dielektrizitätskonstanten größer werden, wenn die Dauer der Ladung wächst. Zum Teil wird sich darin Dispersion zeigen, zum Teil wird die spezielle Beobachtungsmethode daran Schuld sein.

10. WINKELMANN[1] wendete einen Doppelkondensator an, bestehend aus drei Platten, von denen die mittelste mit dem einen Pol eines Induktionsapparates verbunden war, dessen anderer Pol zur Erde abgeleitet, während die beiden andern Platten, die von der mittleren Platte influenziert waren, je mit einem Ende eines Telephons verbunden waren. Übte die mittlere Platte gleiche Induktion auf beide äußern Platten, so war der Ton im Telephon ein Minimum. Wurde nun zwischen die mittlere und eine der äußeren Platten ein Dielektrikum eingeschoben, so wurde der Ton wieder laut und man mußte eine von den beiden äußeren Platten verschieben, um ihn wieder zum Verschinden zu bringen. Aus dieser Verschiebung wurde die Dielektrizitätskonstante berechnet. Es ergab sich für

Spiegelglas I	ε = 6·46	Ebonit	ε = 2·72
Spiegelglas II	7·57	Paraffin	2·18
Glas ohne Blei	7·11	Schellack	3·10
Glas mit Blei	7·44		

11. DONLE[2] hat das Verfahren von WINKELMANN derart modifiziert, daß er statt eines Doppelkondensators einen einfachen KOHLRAUSCHschen Kondensator anwendete, dessen eine Platte mit einem Pol eines zur Erde abgeleiteten Induktionsapparates verbunden war, während die zweite Platte durch ein empfindliches Elektrodynamometer (von BELLATI-GILTAY) zur Erde abgeleitet war. Es wurde der Ausschlag des Elektrometers bei verschiedenen Abständen der Platten und Luft als Dielektrikum ermittelt und dann bei bestimmtem Abstand der Platten und Einfügen eines andern Dielektrikums beobachtet. Daraus ergab sich die Dielektrizitätskonstante wie bei WINKELMANN. Die gefundenen Zahlen sind für feste Körper:

Spiegelglas	ε = 6·883
Paraffin	ε = 2·29
Schellack	ε = 3·672

12. ELSAS[3] hat, wieder eine Nullmethode anwendend, die Abgleichung zweier

[1] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **38.** 161. 1889; **40.** 732. 1890. Vgl. E. COHN, WIED. Ann. **46.** 135. 1892. A. WINKELMANN, ibid. p. 666. 1898. E. COHN, WIED. Ann. **47.** 752. 1892. A. WINKELMANN, ib. **48.** 180. 1893. Die nach ähnlicher Methode angestellten Versuche von O. TSCHEGLÄJEW, Beibl. **15.** 651. 1891 sind fehlerhaft (vgl. E. COHN, WIED. Ann. **46.** 135. 1892), s. auch W. NERNST, WIED. Ann. **57.** 209. 1896. A. HEYDWEILLER, ibid. p. 694. 1896. — [2] W. DONLE, WIED. Ann. **40.** 307. 1890. — [3] A. ELSAS, WIED. Ann. **44.** 654. 1891.

Kondensatoren mit Wechselströmen durch einen Differentialinduktor vorgenommen und folgende Resultate erhalten:

Spiegelglas	7·46	Glimmer	5·97
	7·30	Celluvert hart, grau	1·192
	6·44	„ „ rot	1·441
Hartgummi	2·865	„ „ schwarz	1·891
Glimmer	5·66	„ bigsam, rot	2·66

13. Nach derselben Methode hat O. WERNER[1] gefunden:

Paraffin	2·254
Hartgummi	3·030
Spiegelglas	7·082—7·780

14. QUINCKE[2] bestimmte die Dielektrizitätskonstanten des Glases durch Entladung von kugelförmigen Glaskondensatoren mittels des Ausschlages eines Galvanometers. Er erhielt sehr schwankende Werte, nämlich für

Flintglas	3·6 —14·8
Thüringer Glas	6·84—25·30

Die Zahlen gelten für rein statische Ladungen.

15. KLEMENCIC[3] bestimmte in derselben Weise die Konstante für Glimmer zu 6·64, wobei er zeigte, daß der Glimmer sehr trocken sein muß, um zu isolieren.

16. Ähnlich fand BOUTY[4] für Glimmer die Dielektrizitätskonstante etwa gleich 10.

17. WÜLLNER[5] berechnete aus seinen Versuchen über die Leitung in dielektrischen Medien (s. u. Abschnitt XI) ebenfalls die Dielektrizitätskonstante und erhielt für

Schwefel	3·04	Glas	6·10
Schellack I	3·73	Ebonit	2·56
Schellack II	2·95	Paraffin	1·96

Man sieht aus diesen verschiedenen Messungen, daß die Angaben verschiedener Beobachter nicht sonderlich übereinstimmen. Zum Teil liegt das an der Ungleichartigkeit des Materials, zum Teil aber vielleicht auch an der Dispersion.

18. J. J. THOMSON[6] wendete zuerst HERTZsche Schwingungen an, deren Dauer etwa $\frac{1}{25\cdot 10^6}$ Sekunde war und fand mit diesen bei Glas $\varepsilon = 2\cdot 7$.

Dasselbe Glas, mit einem Stimmgabelunterbrecher geladen, also bei einer Ladungsdauer von einigen hunderteln Sekunden, gab $\varepsilon = 9—11$.

Bei Ebonit und Schwefel war die Änderung von ε nicht bedeutend. Es war ε

	HERTZsche Schwingungen	Stimmgabel
für Ebonit	1·9	2·1
„ Schwefel	2·4	2·27

19. Zu den entgegengesetzten Resultaten kam LECHER,[7] der von einigen Substanzen die Dielektrizitätskonstanten maß und zwar einmal mit HERTZschen Schwingungen (Ladungszeit 0·00000036 Sekunden), dann mit den Schwingungen eines RUHMKORFFschen Induktionsapparates (Ladungszeit 0·0005 Sekunden), und endlich mit statischer Ladung (Ladungszeit 0·5 Sekunden).

---

[1] O. WERNER, WIED. Ann. **47.** 613. 1892. — [2] G. QUINCKE, WIED. Ann. **19.** 556. 1883. — [3] J. KLEMENCIC, Wien. Ber. (2) **96.** 807. 1887, s. KÄGI, Dissert. Zürich 1882. — [4] E. BOUTY, C. R. **110.** 846. 1890. — [5] A. WÜLLNER, Exp. Physik 4. Aufl. **4.** 333. 1886. [6] J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. London **46.** 292. 1889. — [7] E. LECHER, WIED. Ann. **42.** 142. 1891; Wien. Ber. **99.** 480. 1890, s. E. COHN u. F. HEERWAGEN, WIED. Ann. **43.** 343. 1891.

Es ergab sich

	ε		
Ladungszeit in Sekunden	Spiegelglas	Solinglas	Hartgummi
0·5	4·67	4·64	2·64
0·0005	5·34	5·09	2·81
0·0000003	7·31	6·50	3·01

Also ergab sich bei allen Substanzen ein Anwachsen von ε mit abnehmender Ladungszeit.

20. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Resultaten wendete BLONDLOT[1] die Methode der elektrischen Wellen in anderer Weise an und fand ebenso wie THOMSON kleinere Werte von ε bei abnehmender Wellenlänge.

21. Die Aufgabe den elektrischen Brechungsexponenten, d. h. das Quadrat der Dielektrizitätskonstante für rasche Schwingungen direkt zu finden, wurde von ARONS und RUBENS[2] in anderer Weise gelöst und auch für feste Körper benutzt. Sie maßen nämlich die Länge der stehenden elektrischen Wellen von der Schwingungszahl $5 \cdot 10^7$ in einem doppelten Drahtviereck, dessen eine Seite durch Spiegelglasplatten bezw. durch Paraffin oder durch Tröge mit Flüssigkeiten ging.

Zugleich bestimmten sie auch die Dielektrizitätskonstante derselben Substanzen nach der SCHILLERschen Methode mit einigen hundert Schwingungen. Es ergab sich:

Paraffin fest	ν = ca. 100	$\varepsilon = 1 \cdot 95$	Glas I	ν = ca. 100	$\varepsilon = 5 \cdot 37$
	$\nu = 5 \cdot 10^7$	$\varepsilon = 2 \cdot 04$		$\nu = 5 \cdot 10^7$	$\varepsilon = 5 \cdot 42$
Paraffin erstarrend	ν = ca. 100	$\varepsilon = 2 \cdot 08$	Glas II	ν = ca. 100	$\varepsilon = 5 \cdot 90$
	$\nu = 5 \cdot 10^7$	$\varepsilon = 2 \cdot 69$		$\nu = 5 \cdot 10^7$	$\varepsilon = 6 \cdot 19$

Es ist bei den festen Körpern der Unterschied zwischen den beiden Resultaten zwar nicht erheblich, vielleicht in die Fehlergrenze fallend, aber immer ist für rasche Wechsel ε etwas größer, als für langsame.

22. ARONS[3] maß nach der Methode von SCHILLER aus der Dauer der elektrischen Schwingungen die Dielektrizitätskonstanten von geschmolzenen und dann erstarrten Salzen, nämlich von KNO_3, $NaNO_3$ und $KNO_3 + NaNO_3$. Die Dielektrizitätskonstanten dieser Körper nahmen nach dem Beginn des Erstarrens dauernd ab, z. B. war für KNO_3

	16	108	204	300	Stunden nach Beginn des Erstarrens
ε	4·00	3·12	2·89	2·90	

Nach 5—6 Tagen bei KNO_3, nach wenigen Tagen bei $NaNO_3$ und nach längerer Zeit bei der Mischung wurde ε konstant und zwar wurde

$$\varepsilon \text{ für } KNO_3 = 2 \cdot 56$$
$$\text{„ } NaNO_3 = 5 \cdot 18$$
$$KNO_3 + NaNO_3 = 5 \cdot 53 \quad .$$

Da sich hierbei krystallinische Umwandlungen bilden, so sind die Zahlen nur Mittelwerte.

23. BOUTY[4] hatte schon vorher die Kapazität von Kondensatoren mit erstarrten Isolatoren nach der galvanometrischen Methode gemessen und er fand unter Berücksichtigung der Ladezeit für unendlich kleine Ladezeiten bei Eis $\varepsilon = 78 \cdot 8$ (bei $- 23^0$) bei Kalisalpeter und Natronsalpeter $\varepsilon = 4$, für Gemische

[1] R. BLONDLOT, C. R. **112.** 1058. 1891. — [2] L. ARONS u. H. RUBENS, WIED. Ann. **42.** 581. 1891; **44.** 206. 1891; **45.** 381. 1892. S. auch K. WAITZ, WIED. Ann. **44.** 527 1891. — [3] L. ARONS, WIED. Ann. **53.** 95. 1894. — [4] E. BOUTY, C. R. **114.** 533. 1892; ibid. p. 1421. 1892.

von KNO_3 und $NaNO_3$ mit gleichen Äquivalenten $\varepsilon = 3 \cdot 76$ bis $4 \cdot 01$. (Siehe weiter unten die Versuche von DEWAR unnd FLEMING.)

24. BLONDLOT[1] fand im Gegensatz zu BOUTY (Nr. 23) nach der Methode der Brechungsexponenten (LECHERsche Drähte) für Eis $\varepsilon = 2$.

25. Auch PÉROT,[2] der früher wie BOUTY für Eis $\varepsilon = 76$ gefunden hatte, korrigiert einen Fehler und findet $\varepsilon = 2 \cdot 04$.

26. GRAETZ und FOMM[3] wendeten die Methode der Kraftwirkungen in einer neuen Form an, indem sie die Drehungen von Stäben und Scheiben aus der zu untersuchenden dielektrischen Substanz in dem homogenen Felde eines Kondensators maßen. Die Kondensatorplatte wurde wechselnd geladen, entweder durch einen Ruhmkorff mit Schwingungen von der Zahl ca. 100 oder durch die Oszillationen verschiedener Leydener Flaschen, welche Schwingungszahlen von der Ordnung von 10^6—10^7 ergaben, sodaß diese etwa waren

$$1a \times 10^6 \quad 1 \cdot 4a \times 10^6 \quad 1 \cdot 5a \times 10^6 \quad 1 \cdot 8a \times 10^6$$

wo a eine Zahl zwischen 1 und 10 ist.

Es ergaben sich für Schwefel, Paraffin, Wasser Werte von ε, die in dem Intervall von $\nu =$ ca. 100 bis ca. $1 \cdot 8 \times 10^6$ dieselben waren, nämlich

Schwefel (frisch)	4·31	für $\nu =$ ca. 100 bis $\nu =$ ca. $1 \cdot 8 \times 10^6$
Schwefel (alt)	3·798	„ $\nu =$ ca. 100 bis $\nu =$ ca. $1 \cdot 8 \times 10^6$
Paraffin	2·20	„ $\nu =$ ca. 100 bis $\nu =$ ca $1 \cdot 8 \times 10^6$
Wasser	73·54	„ $\nu =$ ca. 100 bis $\nu =$ ca. $1 \cdot 8 \times 10^6$

Bei Bromblei und Jodblei ergaben sich Werte von ε, die bei größeren Schwingungszahlen erheblich abnahmen, zugleich die größten bis dahin gemessenen Dielektrizitätskonstanten, nämlich:

	$\nu = 1a \times 10^6$	$1 \cdot 4a \times 10^6$	$1 \cdot 5a \times 10^6$	$1 \cdot 8a \times 10^6$
Bromblei	48·64	43·69	42·94	41·79
Jodblei	172·8	147·7	—	113·2

Dagegen ergab sich bei einer Beryllscheibe ein Gang der Dielektrizitätskonstante, der anzeigte, daß die angewendeten Schwingungszahlen in dem Gebiet der anomalen Dispersion lagen, nämlich:

	$\nu =$ ca. 100	$1a.10^6$	$1 \cdot 4a.10^6$	$1 \cdot 5a.10^6$	$1 \cdot 8a.10^6$
Beryll	6·31	8·62	6·83	6·60	8·15

Daraus wurde geschlossen, daß auch in diesem Gebiet der elektrischen Wellen Absorptionen und daraus folgende Dispersionen vorhanden sind, die sich in der Dielektrizitätskonstante äußern.

27. THWING[4] war der erste, der eine sehr große Anzahl von Substanzen, feste und flüssige, nach einheitlicher Methode und zwar mit raschen Schwingungen von der Ordnung 10^7 untersuchte. Die Methode selbst, die von HERTZ angegeben war, bestand in folgendem. In einem Drahtviereck I mit variablem Luftkondensator werden durch die Entladung eines Induktoriums zwischen Kugeln Schwingungen erzeugt. Ein zweites Drahtviereck II mit dem Kondensator mit der zu messenden Kapazität wird dem ersten parallel gestellt. Ein in dieses Viereck eingeschaltetes HERTZsches Elektrodynamometer[5] (Hitzdrahtinstrument) gibt einen Ausschlag. Durch Änderung der Kapazität in I kann man den Ausschlag in II

[1] R. BLONDLOT, C. R. **119.** 595. 1894. — [2] A. PÉROT, C. R. **119.** 101. 1894. — [3] L. GRAETZ u. L. FOMM, Münch Sitzungsber. **24.** 184. 1894; WIED Ann. **54.** 626. 1895. Die Methode und die Resultate wurden von L. LOMBARDI, Nuov. Cim. (4) **2.** 203. 1896 nachgeprüft. Eine andere Kraftwirkungsmethode von F. T. TROUTON u. W. E. LILLY (Phil. Mag. [5] **33.** 529. 1892) hat noch keine Messungsresultate geliefert. — [4] C. B. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 286. 1894. — [5] H. HERTZ, Ztschr. f. Instrumentenk. **3.** 17. 1883.

zu einem Maximum machen. Dann ist Resonanz zwischen I und II vorhanden. Ersetzt man nun die zu untersuchende Kapazität in II ebenfalls durch einen variablen Meßkondensator III und ändert man diesen so lange, bis wieder Resonanz mit I vorhanden ist, so sind II und III mit I in Resonanz, und da die Selbstinduktionen von II und III dieselben sind, müssen auch die Kapazitäten von II und III gleich sein, wodurch die von II bestimmt ist.

Als Versuchskondensator wurde ein zylindrischer genommen, in den Flüssigkeiten eingefüllt wurden. Feste Körper wurden in Pulverform eingebracht, die Zwischenräume wurden durch eine Flüssigkeit ausgefüllt, in welcher die festen Körper unlöslich waren. Ist ε_m die Dielektrizitätskonstante der Mischung, ε_f die des festen Pulvers, ε_l die der Flüssigkeit, sind V_m, V_f, V_l die entsprechenden Volumina, so wurde gesetzt

$$V_m \varepsilon_m = V_f \varepsilon_f + V_l \varepsilon_l \quad ,$$

wodurch ε_f bestimmbar war. Ob dieser Mischungsansatz erlaubt ist, bedarf der Prüfung. Die große Zahl von festen und flüssigen Körpern, die THWING so gemessen hat, sind in den Tabellen angegeben.

28. LEFÈVRE[1] brachte in die Drehwage zwischen die beiden Kugeln eine Platte aus dielektrischer Substanz und bestimmte so die Dielektrizitätskonstante für

Schwefel	2·6—3·9	Petroleum	1·9
Gläser von St. Gobain	3·45—2·4	Schwefelkohlenstoff	1·7
Ebonit	2·3	Terpentinöl	1·5
Paraffin	2·1—2		

29. CARDANI[2] bestimmte sorgfältig die Dielektrizitätskonstante des Schwefels mit dem von ihm konstruierten Elektrometer (s. o. p. 70) zu 3·6—3·5 unabhängig von der Dauer der Ladung.

30. PÉROT[3] maß für Harz und Glas die Dielektrizitätskonstante nach verschiedenen Methoden, nämlich:

1. Methode von BLONDLOT mit elektrischen Schwingungen $\nu = 25 \cdot 10^6$.
2. Methode des ballistischen Galvanometers mit Wippe $\nu = 50—400$.
3. Statische Methode durch Kapazitätsvergleichung.
4. Attraktionsmethode von BOLTZMANN mit Kugel.
5. Methode der Brechung der Kraftlinien (s. o. p. 87).

Seine Resultate sind folgende:

Methode	Harz		Glas	
	ν	ε	ν	ε
1	$25 \cdot 10^6$	2·07	$1 \cdot 10^9—12 \cdot 10^6$	2·71—6·10
2	400—50	2·02	250—50	5·83
3	0	2·88	—	—
4	0	5·4	—	—
5	0	2·00—2·10	0	2·39

Die Methode 4 ist wohl ungenügend angewendet.

31. BEAULARD[4] bestimmte bei ziemlich kurzen Ladungszeiten nach der ballistischen Methode die Dielektrizitätskonstante des Glases

für 0·008 Sek. Ladungszeit $\varepsilon = 6 \cdot 218$
„ 0·0004 „ „ $\varepsilon = 3 \cdot 66$

Die Unterschiede beruhen wohl kaum auf Dispersion, sondern auf Oberflächenleitung u. dergl.

[1] J. LEFÈVRE, C. R. **113**. 688. 1891; **114**. 834. 1892. — [2] P. CARDANI, Rend. Lincei (15) **1**. 48 u. 91. 1892. — [3] A. PÉROT, C. R. **115**. 38 u. 165. 1892. — [4] BEAULARD, C. R. **119**. 268. 1894; Journ. de Phys. (3) **4**. 552. 1893.

32. MAZOTTO[1] hat durch Kapazitätsvergleichungen nach der LECHERschen Methode für Wellenlänge von 75 m bis 4 m, entsprechend $\nu = 4 \times 10^6$ bis 7.5×10^7, einige Substanzen gemessen. Für die festen Körper fand er bei Paraffin $\varepsilon = 1.68$, Spiegelglas $\varepsilon = 3.76$ unabhängig von der Periode.

33. NORTHRUP[2] untersuchte auch dieselben Substanzen, indem er einen Kondensator einmal mit Ruhmkorffschwingungen (ν = ca. 100), das andere Mal mit raschen Wechseln ($\nu = 10^6$—10^7) lud. Er fand so bei

	ν = ca 100	$\nu = 10^6$—10^7
Paraffin	$\varepsilon = 2.32$	$\varepsilon = 2.25$
Glas	$\varepsilon = 6.25$	$\varepsilon = 5.86$

also anomale Dispersion.

34. Zu sehr raschen Schwingungen ging LAMPA[3] über, der ebenso wie früher ELLINGER für Flüssigkeiten direkt den Brechungsexponenten von festen und flüssigen Substanzen für elektrische Wellen bestimmt, indem er die Wellen durch Prismen der betreffenden Substanzen gehen ließ. Die Wellenlängen, die er anwendete, waren äußerst kurze, sie variierten von 8 mm bis 4 mm in der Luft, entsprechend den Schwingungszahlen $\nu = 3.75 \times 10^{10}$ bis $\nu = 7.5 \times 10^{10}$. Als Indikator diente ein Kohärer. Die meisten Substanzen zeigen, außer Schwefel, in dieser Oktave anomale Dispersion. Es ergab sich für die festen Substanzen

Substanz	Schwingungszahl ν =		
	3.75×10^{10}	5×10^{10}	7.5×10^{10}
Paraffin	2·32	1·99	1·96
Ebonit	3·027	2·97	2·43
Schwefel	3·24	4·03	4·00

35. In derselben Weise ließ vorher LEBEDEW[4] Schwingungen von der Wellenlänge $\lambda = 0.6$ mm, also $\nu = 5 \cdot 10^{10}$, durch ein Ebonitprisma gehen und fand den Brechungsexponenten $\nu = 1.6$, entsprechend $\varepsilon = 2.56$.

36. H. STARKE[5] verwendete in der Kapazitätsmethode nach der NERNSTschen Anordnung einen Kunstgriff, der sich auch für andere Methoden wertvoll erwies. Wenn man nämlich in einen mit Flüssigkeit beschickten Kondensator eine Platte aus fester Substanz hineinbringt, so ändert sich im allgemeinen die Kapazität; sie ändert sich bloß dann nicht, wenn die feste Platte dieselbe Dielektrizitätskonstante hat, wie die verdrängte Flüssigkeit. Durch Mischungen von Benzol, Xylol, Äther und Äthylenchlorid konnten nun Flüssigkeiten hergestellt werden, die alle Dielektrizitätskonstanten zwischen 2 und 11·31 (dem ε des Äthylenchlorids) besaßen. So wurden, außer für Flüssigkeiten, folgende Dielektrizitätskonstanten (mit gewöhnlichem Rühnkorffwechseln, ν = ca 1500) für genau definierte Gläser gemessen.

Jenaer Gläser.

	Name	Fabrik-Nr.	Brechungsexponent für die D-Linie	Dichte d	Dielektrizitätskonstante ε	εd
1	Boratcrown	S 186	1·50936	2·24	5·78	2·45
2	Borosilikatcrown . . .	O 1948	1·51180	2·47	6·20	2·48
3	Phosphatcrown	S 169	1·52090	2·58	6·39	2·51
4	Boratflint.	S 4	1·60305	3·17	7·66	2·41

[1] D. MAZOTTO, Rend. Acc. Lincei (5) **4.** I p. 240. 1895; Nuov. Cim. (4) **1.** 308. 1895. — [2] E. NORTHRUP, Phil. Mag. **39.** 78. 1895. — [3] A. LAMPA, Wien. Sitzungsber. **55.** (IIa) Juli 1896 und Dez. 1896. Letztere Arbeit auch in WIED. Ann. **61.** 79. 1897. — [4] P. LEBEDEW, WIED. Ann. **56.** 1. 1895. — [5] H. STARKE, WIED. Ann. **60.** 629. 1897; **61.** 804. 1897; s. auch K. F. LÖWE, WIED. Ann. **66.** 403. 1898; ibid. 596.

(Fortsetzung.)

	Name	Fabrik-Nr.	Brechungsexponent für die D-Linie	Dichte d	Dielektrizitäts-konstante ε	εd
5	Baryumcrown	O 1610	1·57519	3·21	7·81	2·43
6	Barytflint	O 1777	1·60284	3·40	8·28	2·44
7	Schwerstes Barytcrown .	O 1922	1·60899	3·55	8·70	2·37
8	Silikatcrown	O 1087	1·51883	2·54	7·20	2·83
9	Crown mit hoher Dispersion	O 1335	1·52333	2·70	9·13	3·38
10	Halbflint	O 1469	1·6129	3·58	7·77	2·17

Mit Ausnahme der letzten beiden Gläser ist εd konstant. (Dieselben Gläser wurden später von LÖWE (s. Nr. 37) mit sehr raschen Schwingungen untersucht). Weiter wurden einige Hölzer parallel und senkrecht zur Faserrichtung untersucht.[1] Je nachdem sie vorher nicht erhitzt (also wasserhaltig) oder auf 130^0 oder 170^0 erhitzt waren, war die Dielektrizitätskonstante sehr verschieden. Es ergab sich für

	Rotbuche Faserrichtung		Eiche Faserrichtung	
	∥	⊥	∥	⊥
Ohne Erhitzung . .	4·83	7·73	4·22	6·84
auf 130^0 erhitzt . .	2·82	4·41	2·66	3·99
auf 170^0 erhitzt . .	2·51	3·63	2·46	3·64

Drittens wurden einige Porzellansorten untersucht und ergaben

Hartporzellan	$\varepsilon = 5·73$	spez. Gew. = 2·38
Segerporzellan	$\varepsilon = 6·61$	„ „ = 2·40
Figurenporzellan . . .	$\varepsilon = 6·84$	„ „ = 2·41

Für einige weiteren feste Körper wurden folgende Werte gefunden

	ε		ε
Schwefel . .	3·34—4·14	Steinsalz	6·29
Ebonit . . .	2·80	Sylvin	4·94
Kaliumalaun .	6·67	Gips	5·04
Flußspat . .	6·92		

Für eine Reihe von Kristallen sind die erhaltenen Zahlen im VII. Abschnitt verzeichnet.

37. Die oben (Nr. 36) genannten Glassorten sind auch von LÖWE[2] mit sehr raschen Schwingungen nach DRUDE (Wellenlänge in der Luft 75 cm, also $\nu = 4 \cdot 10^8$) untersucht worden und gaben folgende Resultate

	ε		ε
1. Boratcrown	5·05	6. Schwerstes Barytcrown . .	7·42
2. Borosilikatcrown	6·15	7. Crown mit hoher Dispersion	7·76
3. Leichtes Phosphatcrown . .	6·20	8. Gewöhnliches Silikatcrown .	7·10
4. Schweres Baryumsilikatcrown	7·65	9. Gewöhnliches Silikatflint .	7·62
5. Silikatflint	7·30	10. Boratflint (Fabrik-Nr. S 99)	7·63

38. GRAY und DOBBIE[3] untersuchten einige definierte englische Gläser. Die Bestandteile dieser Gläser und ihre Dielektrizitätskonstanten sind folgende:

1. 43 SiO_2, 5 PbO, 5 Na_2O, 3 K_2O	$\varepsilon = 7·06$ bei 10^0	$\varepsilon = 7·30$ bei 130^0,
2. 10 SiO_2, 3 PbO, 3 Na_2O (von POWELL, London)	$\varepsilon = 5·42$ bei 8^0	$\varepsilon = 5·69$ bei 130^0,
3. Bleikaliumglas von POWELL	$\varepsilon = 7·22$ bei 18^0	$\varepsilon = 7·42$ bei 140^0.

Sie stellten auch Messungen für die Widerstände dieser Gläser an.

[1] Durch Doppelbrechung elektrischer Wellen in Tannenholz fand K. MACK (WIED. Ann. **56.** 729. 1895) die Quadrate der Brechungsexponenten ∥ und ⊥ Fasern 4·62 und 3·06. — [2] K. F. LÖWE, WIED. Ann. **66.** 408. 1898. — [3] A. GRAY u. J. J. DOBBIE, Proc. Roy. Soc. London 1900. Beibl. **24.** 999. 1900.

39. E. S. FERRY[1] hat die Dielektriziätskonstante fester und flüssiger Körper bei langsamen Schwingungen ($\nu = 500$, Wechselströme mit Telephon) und bei raschen Schwingungen $\nu = 33 \cdot 10^6$ gemessen, letztere so, daß er ähnlich wie THWING Resonanz hervorbrachte. Bei festen Körpern benutzte er die Methode von STARKE, indem er Flüssigkeitsgemische herstellte, in welche die Körper eingetaucht wurden, ohne ihre Dielektrizitätskonstante zu ändern. Von festen unkrystallinischen Körpern ist nur Ebonit untersucht. Das Resultat ist folgendes:

	für $\nu = 500$	$\varepsilon = 33 \cdot 10^6$
Ebonit . . .	$\varepsilon = 2 \cdot 55$	$2 \cdot 32$

40. HORMELL[2] hat für einige Paraffine die Dielektrizitätskonstante nach der DRUDEschen Methode für verschiedene Schwingungszahlen bestimmt, nämlich für $\nu = 4 \cdot 10^8$, $5 \cdot 10^8$, $7 \cdot 5.10^8$. Mit wachsender Schwingungszahl wird ε größer. Seine Resultate sind folgende:

Paraffin	Dichtigkeit	Schmelzpunkt	$\nu = 4 \cdot 10^8$	$\nu = 5 \cdot 10^8$	$\nu = 7 \cdot 5.10^8$	ν = Natriumlinie ($\varepsilon = n^2$)
Nr. 120	0·894	47·6	2·13	2·16	2·21	2·3665
„ 125	0·905	50·2	2·18	2·21	2·26	2·3808
„ 130	0·907	53·3	2·19	2·22	2·25	2·4044
„ 135	0·897	56·2	2·22	2·25	2·28	2·4098
Paraffinöl	0·905	—	2·38	—	—	2·2650

a) Einfluß der Temperatur auf die Dielektrizitätskonstante fester Körper.

Nach der Methode von J. J. THOMSON mittels HERTZscher Schwingungen hat CASSIE[3] die Abhängigkeit von ε von der Temperatur t bei einigen festen Körpern untersucht. Es ergab sich zwischen der Temperatur 15° und 60° (bei Glimmer bis 110°) eine Zunahme von ε mit steigender Temperatur und zwar betrug diese Zunahme α pro 1° C. für

Glimmer	$\alpha = 0 \cdot 0003$	Glas I	$\alpha = 0 \cdot 0012$
Ebonit	$\alpha = 0 \cdot 0004$	Glas II	$\alpha = 0 \cdot 002$

Bei flüssigen Körpern nimmt, wie weiter unten gezeigt wird, ε mit wachsender Temperatur ziemlich erheblich ab.

PELLAT und SACERDOTE[4] finden dagegen, daß bei langsamen Wechseln bei Paraffin zwar ε mit wachsender Temperatur zunimmt, dagegen bei Ebonit abnimmt. Es war nämlich für

Paraffin		Ebonit	
t	ε	t	ε
11·1°	2·287	10·2°	2·941
22	2·278	17	2·958
33·3	2·259	20·6	2·968

Für erstarrte Flüssigkeiten liegen eine Anzahl von Untersuchungen über die Änderung ihrer Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur vor.

Für Eis ist schon oben (Nr. 23) angegeben, daß BOUTY in der Nähe von 0° den Wert $\varepsilon = 76$ fand, während BLONDLOT, PEROT und THWING in der Nähe von Null einen kleinen Wert 2—5 für die Dielektrizitätskonstante fanden.

Bei einer Untersuchung, die DEWAR und FLEMING[5] mit Eis bis zu sehr

[1] E. S. FERRY, Phil. Mag. (5) **44.** 404. 1897. — [2] W. G. HORMELL, Phil. Mag. (6) **3.** 52. 1902. — [3] W. CASSIE, Proc. Roy. Soc. London **48.** 357. 1889. — [4] H. PELLAT u. P. SACERDOTE, C. R. **127.** 544. 1898. — [5] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Proc Roy. Soc. London **61.** 2 u. 316. 1897.

tiefen Temperaturen (-206^0) anstellten, fanden sie nun folgende Resultate, und zwar bei 124 Wechseln pro Sekunde:

Temperatur Pt-Thermometer	ε	Temperatur Pt-Thermometer	ε
−206	2·43	−111·0	10·8
−197·2	2·42	− 93·7	23·4
−182	2·42	− 81·7	37·3
−175	2·43	− 63·8	46·8
−164·0	2·59	− 49·0	51·0
−149·0	3·43	− 24·5	59·1
−136·0	5·02	− 7·5	70·8(?)
−120·0	7·38		

Die Dielektrizitätskonstante des Eises wächst also bedeutend bei wachsender Temperatur und erreicht bei 0^0 bei langsamen Wechseln den Wert 78, während sie bei sehr raschen Wechseln dagegen bei 0^0 direkt den Wert 2 fanden.

Ebenso zeigen Alkohol und Glyzerin eine starke Abnahme von ε mit fallender Temperatur, bei Nitrobenzol und Äthylenbromid bleibt aber ε konstant.

ABEGG, der im Gegenteil bei flüssigen Körpern ein starkes Anwachsen der Dielektrizitätskonstante mit abnehmender Temperatur gefunden hatte (s. u.), hat gegen diese Versuche von DEWAR und FLEMING Einwände erhoben,[1] insbesondere den, daß das angebliche reine Eis von einem Netzwerk leitender Partikeln durchzogen sei, sodaß man gar nicht die Dielektrizitätskonstante des Eises in den obigen Zahlen habe.

DEWAR und FLEMING[2] untersuchten auch eine Reihe gefrorener Lösungen, z. B. Natriumchlorid 10 %, Kaliumhydrat 10 %. Auch diese zeigen starke Abnahme der Dielektrizitätskonstante in der Nähe von -190^0. Bei andern aber bleiben die größen ε bestehen.

Der Zusatz[3] von Cäsiumhydrat, Lithiumhydrat, Wismutoxyd, Aluminiumoxyd, Schwefel und Gold ändert die Dielektrizitätskonstante des Eises bei tiefen Temperaturen nicht, dagegen bewirkt Zusatz von KOH, NaOH, Rubidiumhydrat, ferner der Oxyde von Cu, Fe, Pt eine starke Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Eises ($\varepsilon = 133$ bei 201^0 statt 3 bei den früheren Substanzen).

In Fortsetzung ihrer Untersuchungen haben DEWAR und FLEMING[4] eine Reihe von organischen Flüssigkeiten bis zu -185^0 untersucht. Alle Dielektrizitätskonstanten nehmen ab, bei -185^0 bis zu 2—3, bei -200^0 bis zu 2. Es ergab sich:

	$t = 15^0$	Beobachter	$t = -185^0$
Methylalkohol	34·0	THWING	3·13
Äthylalkohol	25·8	NERNST	3·11
Amylalkohol	16·0	„	2·14
Ameisensäure	62·0	THWING	2·41
Aceton	21·85	„	2·12
Äthyläther	4·25	NERNST	2·31
Castoröl	4·78	HOPKINSON	2·19
Olivenöl	3·16	„	2·18
Schwefelkohlenstoff	2·67	„	2·24
Anilin	7·51 •	SMALE	2·92
Phenol	—	„	2·54
Äthylnitrat	17·72	THWING	2·73

[1] R. ABEGG, WIED. Ann. **65**. 229. 923. 1898. — [2] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Proc. Roy. Soc. London **61**. 299. 1897. — [3] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, ibid. **61**. 368. 380. 1897. — [4] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, ibid. **61**. 358. 1897.

b) Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante fester Körper vom Zug.

Daß die Dielektrizitätskonstante des Glases durch mechanischen Zug verändert und zwar vergrößert werde, hat ERCOLINI[1] in mehreren Arbeiten auszuführen versucht. CORBINO[2] findet eine Abnahme.

Bei Kautschuk finden CORBINO und CANIZZO[3] umgekehrt, daß ε durch Zug vermindert wird. Dasselbe findet PANICHI[4] (s. Abschnitt XIII).

Der Einfluß hohen Druckes scheint bei festen Körpern noch nicht untersucht zu sein, bei Flüssigkeiten ist er verschiedenfach bestimmt worden (s. u.).

c) Einfluß des Magnetismus auf die Dielektrizitätskonstante.

ROBERTS[5] fand bei Glas, Hartgummi aus Vulkanit keinen Einfluß eines magnetischen Feldes von 1500 Einheiten auf die Dielektrizitätskonstante, der $^1/_{35}\,^0/_0$ erreichte. Bei Flüssigkeiten hat PALAZ (s. u.) dasselbe konstatiert.

d) Tabellen über Dielektrizitätskonstanten fester Körper.

In den folgenden Tabellen bedeutet ν die Schwingungszahl der bei der Bestimmung angewendeten Wechsel. Für rein statische Messungen ist $\nu = 0$ gesetzt und für langsame Wechsel, wie sie durch gewöhnliche Unterbrecher hervorgerufen sind, ist, wo nichts anderes bemerkt ist, die gemeinsame Rubrik ν ca. 100 gewählt worden. Die Ziffern bei den Beobachtern beziehen sich auf die gleichbezifferten Angaben im vorhergehenden.

I. Gläser (nicht näher charakterisiert).

A. Gewöhnliches Glas.

Schwingungszahl ν	Dielektrizitätskonstante ε	Beobachter	Schwingungszahl ν	Dielektrizitätskonstante ε	Beobachter
ca. 100	3·45	ROSETTI 1	ca. 100	9—11	J. J. THOMSON 18
ca. 100	3·243	GORDON 7	$25 \cdot 10^6$	2·7	
0	3·35	FELICI 5	ca. 100	5·37—5·90	ARONS und RUBENS 21
50	4·12	SCHILLER 9	$5 \cdot 10^7$	5·42—6·19	
1665	3·81		$10^9—12 \cdot 10^6$	2·71—6·16	PEROT 30
ca. 100	7·5	ROMICH und NOWAK 4	ca. 100	5·83	
			125	6·218	BEAULARD 31
0	8·45	HOPKINSON 8	2500	3·66	
0	6·8—25·0	QUINCKE 14	ca. 100	6·25	NORTHRUP 33
0	6·10	WÜLLNER 17	$10^6—10^7$	5·86	

B. Spiegelglas.

ν	ε	Beobachter	ν	ε	Beobachter
50	6·34	SCHILLER 9	ca. 100	6·44—7·46	ELSAS 12
1665	5·8		ca. 100	7·082—7·780	WERNER 13
ca. 100	6·46—7·57	WINKELMANN 10	ca. 10^6	5·84	THWING 25
ca. 100	6·88	DONLE 11	ca. 100	3·45—2·4	LEFÈVRE 28
2	4·67	LECHER 19	$4 \cdot 10^6$	3·76	MAZOTTO 32
2000	5·34		$7{\cdot}5 \times 10^7$		
$3 \cdot 10^6$	7·31				

[1] G. ERCOLINI, Acc. dei Lincei (5) **7.** II. 172. 183. 1898; Nuov. Cim. (4) **8.** 306. 1898; s. a. G. QUINCKE, WIED. Ann. **10.** 161. 1880. — [2] O. M. CORBINO, Beibl. **22.** 577. 1898. Rendic. Acc. Lincei (5) **8.** II. 238. 1899. G. ERCOLINI, Nuov. Cim. (4) **12.** 77. 1900. L. T. MORE, Beibl. **24.** 1144. 1900. — [3] O. M. CORBINO u. P. CANIZZO, Acc. dei Lincei (5) **7.** II. 286. 1898; Nuov. Cim. (4) **8.** 311. 1898. — [4] L. PANICHI, Nuov. Cim. (8) **8.** 89. 1898. — [5] E. C. ROBERTS, Phys. Review. **12.** 50. 1901.

C. Crownglas.

ν	ε	Beobachter
ca. 100	3·243	Gordon 7
0	6·96	Hopkinson 8

D. Flintglas, sehr leicht bis sehr dicht.

ν	ε	Beobachter
ca. 100	3·013—3·164	Gordon 7
0	6·61—9·096	Hopkinson 8
ca. 100	7·11—7·44	Winkelmann 10
2	4·64	Lecher 19
2000	5·09	Lecher 19
$3\cdot10^6$	6·50	Lecher 19

IIa. Jenaer Glassorten.

	ν	ε	Beobachter
Boratcrown	ca. 100	5·48	Starke 36
	ca. 100	5·52	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	5·05	Löwe 37
Borosilikatcrown	ca. 100	6·20	Starke 36
	ca. 100	6·20	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	6·15	Löwe 37
Leichtes Phosphatcrown	ca. 100	6·39	Starke 36
	ca. 100	6·40	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	6·20	Löwe 37
Schweres Baryumsilikatcrown . .	ca. 100	7·81	Starke 36
	ca. 100	7·83	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	7·65	Löwe 37
Silikatflint	ca. 100	8·28	Starke 36
	ca. 100	8·29	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	7·30	Löwe 37
Schwerstes Baryumcrown . . .	ca. 100	8·40	Starke 36
	ca. 100	7·96	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	7·42	Löwe 37
Crown mit hoher Dispersion . .	ca. 100	9·13	Starke 36
	ca. 100	9·14	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	7·70	Löwe 37
Gewöhnliches Silikatflint	ca. 100	7·77	Starke 36
	ca. 100	7·78	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	7·62	Löwe 37
Gewöhnliches Silikatcrown . . .	ca. 100	7·20	Starke 36
	ca. 100	7·00	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	7·10	Löwe 37
Boratflint	ca. 100	8·06	Löwe 37
	$4\cdot10^8$	7·63	Löwe 37

IIb. Englische Gläser.

	ν	ε	Beobachter
Bleinatriumkaliumglas . . .	ca. 100	7·06	Gray u. Dobbie 38
Bleinatriumglas	ca. 100	5·42	„ „
Bleikalinmglas	ca. 100	7·22	„ „

III. Ebonit.

ν	ε	Beobachter
ca. 100	2·08	Rossetti 1
0	3·15	Boltzmann 2
ca. 100	3·48	Boltzmann 3
ca. 100	2·284	Gordon 7
50	2·76	Schiller 9
1665	2·21	
ca. 100	2·72	Winkelmann 10
0	2·56	Wüllner 17
ca. 100	2·1	J. J. Thomson 18
$25 \cdot 10^6$	1·9	
2	2·64	Lecher 19
2000	2·81	
$3 \cdot 10^6$	3·01	
ca. 100	2·865	Elsas 12
ca. 100	3·030	Werner 13
ca. 10^6	2·71	Thwing 27
$3 \cdot 75 . 10^{10}$	3·027	Lampa 34
$5 \cdot 0 . 10^{10}$	2·97	
$7 \cdot 5 . 10^{10}$	2·73	
ca. 100	2·8	Starke 36
ca. 100	2·3	Lefèvre 28
$5 \cdot 10^{10}$	2·56	Lebedew 35
500	2·55	Ferry 39
$33 \cdot 10^6$	2·32	

IV. Schwefel (amorph).

ν	ε	Beobachter
ca. 100	3·90	Boltzmann 3
0	3·84	Boltzmann 2
ca. 100	2·58	Gordon 7
0	3·04	Wüllner 17
ca. 100	2·27	J. J. Thomson 18
$25 \cdot 10^6$	2·4	
10^2—10^7	4·131 frisch	Graetz und Fomm 26
	3·798 alt	
$3 \cdot 75 . 10^{10}$	3·24	Lampa 34
$5 \cdot 0 . 10^{10}$	4·03	
$7 \cdot 5 . 10^{10}$	4·00	
ca. 100	3·34—4·14	Starke 36
ca. 100	2·6—3·9	Lefèvre 28
ca. 100	3·6—8·5	Cardani 29

V. Paraffin.

ν	ε	Beobachter
0	2·32	Boltzmann 2
ca. 100	2·32	Boltzmann 3
0	1·977	Gibson und Barclay 6
ca. 100	1·994	Gordon 7
0	2·29	Hopkinson 8
50	1·92—2·41	Schiller 9
1665	1·68—1·85	
ca. 100	2·18	Winkelmann 10
ca. 100	2·29	Donle 11
0	1·96	Wüllner 17
ca. 100	2·254	Werner 13
ca. 100	1·95	Arons und Rubens 21
$5 \cdot 10^7$	2·04	
10^2—10^7	2·20	Graetz und Fomm 26
ca. 10^6	2·14	Thwing 27
$3 \cdot 75 . 10^{10}$	2·32	Lampa 34
$5 \cdot 10^{10}$	1·99	
$7 \cdot 5 . 10^{10}$	1·96	
ca. 100	2·1—2·6	Lefèvre 28
$4 \cdot 10^6$	1·68	Mazotto 23
$7 \cdot 5 . 10^7$		
ca. 100	2·32	Northrup 33
10^6—10^7	2·25	
$4 \cdot 10^8$	2·13—2·22	Hormell 40
$5 \cdot 10^8$	2·16—2·25	
$7 \cdot 5 . 10^8$	2·21—2·28	
erstarrend		
ca. 100	2·08	Arons und Rubens 21
$5 \cdot 10^7$	2·69	
flüssig		
ca. 100	1·98	Arons und Rubens 21
$5 \cdot 10^7$	2·16	

VI. Schellack.

ν	ε	Beobachter
ca. 100	2·74	Gordon 7
ca. 100	3·10	Winkelmann 10
ca. 100	3·672	Donle 11
0	2·95—3·73	Wüllner 17

VII. Verschiedene Substanzen.

Name der Substanz	ν	ε	Beobachter
Vulkanisierter Kautschuk	ca. 100	2·497	GORDON 7
	50	2·94	SCHILLER 9
	1665	2·69	SCHILLER 9
Roher Kautschuk	ca. 100	2·220	GORDON 7
	50	2·34	SCHILLER 9
	1665	2·12	SCHILLER 9
Harz	ca. 100	2·0—2·89	PÉROT 30
	$25 \cdot 10^6$	2·07	PÉROT 30
Guttapercha	ca. 100	2·412	GORDON 7
CHATTERTONS Mischung	ca. 100	2·547	GORDON 7
Celluvert (von MOLL in London)	ca. 100	1·192—2·66	ELSAS 2
Hölzer: Eiche	ca. 10^6	2·93	THWING 27
„ ∥ Fasern	ca. 100	2·46—4·22	STARKE 36
„ ⊥ Fasern	ca. 100	3·64—6·84	STARKE 36
Tanne	ca. 10^6	2·95	THWING 27
Buche			
„ ∥ Fasern	ca. 100	2·51—4·83	STARKE 36
„ ⊥ Fasern	ca. 100	3·63—7·71	STARKE 36
Papier	ca. 10^6	2·82	THWING 27
Porzellan	ca. 10^6	4·20	THWING 27
	ca. 100	5·73—6·84	STARKE 36
Sandstein	ca. 10^6	6·20	THWING 27
Marmor, weiß	ca. 10^6	6·13	THWING 27
„ schwarz	ca. 10^6	6·15	THWING 27
Kalkspat	ca. 10^6	7·37	THWING 27
	ca. 100	7·6	ROMICH und NOWAK 4
Steinsalz	ca. 10^6	5·81	THWING 27
	ca. 100	18	HOPKINSON 8
	ca. 100	6·29	STARKE 32
Sylvin	ca. 100	4·94	STARKE 36
Gips	ca. 10^6	5·61	THWING 27
	ca. 100	5·04	STARKE 36
Eis (bei -2^0)	ca. 10^6	3·36	THWING 27
„ (bei -5^0)	ca. 10^6	2·85	THWING 27
„ (bei 0^0)	ca. 10^7	2	DEWAR und FLEMING
„ (bei 0^0)	ca. 100	78	DEWAR und FLEMING
	ca. 10^7	2·04	PÉROT 25
Rohrzucker	ca. 10^6	4·19	THWING 27
Cetylalkohol	ca. 10^6	6·42	THWING 27
Acetophenon	ca. 10^6	16·42	THWING 27
Eisessig	ca. 10^6	2·79	THWING 27
Sand	ca. 10^6	7·43	THWING 27
Kaliumchlorat	ca. 10^6	6·18	THWING 27
Kaliumkarbonat	ca. 10^6	5·62	THWING 27
Kaliumsulfat	ca. 10^6	6·45	THWING 27
Kaliumalaun	ca. 100	6·67	STARKE 36
Kaliumnitrat	ca. 10^7	2·56	ARONS 22
Natriumnitrat	ca. 10^7	5·18	ARONS 22
Kupfersulfat	ca. 10^6	5·46	THWING 27

(Fortsetzung.)

Name der Substanz	ν	ε	Beobachter
Kupferoxyd	ca. 10^6	18·10	THWING 27
Eisenoxyd	ca. 10^6	14·20	THWING 27
Bromblei	ca. 10^6—10^7	48—41	GRAETZ und FOMM 26
Jodblei	ca. 10^6—10^7	172—118	GRAETZ und FOMM 26
Bleikarbonat	ca. 10^6	18·58	THWING 27
Bleioxyd	ca. 10^6	25·90	THWING 27
Bleisulfid	ca. 10^6	17·92	THWING 27
Baryumnitrat	ca. 10^6	9·15	THWING 27
Baryumsulfat	ca. 10^6	11·40	THWING 27
Selen	ca. 100	10·2	ROMICH und NOWAK 4
Flußspat	ca. 100	6·7	ROMICH und NOWAK 4
	ca. 100	6·92	STARKE 86
Quarz	ca. 100	4·6	ROMICH und NOWAK 4
Glimmer	ca. 100	6·64	KLEMENCIC 15
	ca. 100	5·66—5·97	ELSAS 12
	ca. 100	8—10	BOUTY 16
	ca. 100	5·80—6·62	STARKE 86
Kolophonium	ca. 100	2·48—2·55	BOLTZMANN 8
Wallrat	ca. 100	2·18	ROSSETTI 1
	0	2·25	FELICI 5

VII. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen.[1]

Die Dielektrizitätskonstante in Kristallen ist, wie es die sonstigen Eigenschaften der Kristalle sind, von verschiedener Größe in verschiedenen Richtungen.

1. Nachdem schon früher KNOBLAUCH[2] die verschiedene Einstellung von Kristallen in einem elektrischen Felde untersucht hatte, wobei jedoch die Kristalle nur zum Teil durch dielektrische Polarisation, meistens wohl durch Leitung, wie Metalle, elektrisch wurden, suchte zuerst ROOT[3] die dielektrische Polarisation dadurch von der metallischen Influenz zu trennen und ihre Größe für sich zu bestimmen, daß er die wirkenden elektrischen Kräfte rasch kommutierte. Durch besonders konstruierte Kommutatoren gelang es ihm, die einwirkenden Elektrizitäten, welche auf zwei Kondensatorplatten waren, zwischen denen der Kristall hing, in einer Sekunde 6090 mal zu wechseln. Die dielektrische Polarisation stellt sich momentan ein, während die Leitung Zeit braucht, um den Kristall zu elektrisieren. Bei so raschem Stromwechsel ist daher nur die Wirkung der dielektrischen Polarisation zu beobachten.

Eine Kalkspatplatte stellte sich bei konstanter Ladung der Kondensatorplatten so, daß ihre optische Achse den Kraftlinien parallel war, dagegen bei rasch wechselnder Ladung, bei der also nur die dielektrische Polarisation wirkt so, daß die optische Achse senkrecht zu den Kraftlinien stand. Es sieht so aus, als ob hier, wenn die erste Einstellung durch die Leitung hervorgebracht wird, die Richtung der größten dielektrischen Polarisation senkrecht auf der Richtung der besten Leitung steht. Doch kann das Resultat auch durch sekundäre Um-

[1] S. die Zusammenstellung in T. LIEBISCH, Physikalische Kristallographie p. 223 f. 1891. — [2] O. KNOBLAUCH, POGG. Ann. 83. 289. 1851. — [3] E. ROOT, POGG. Ann. 158. 31. 1876.

stände hervorgebracht sein.[1] Um die Größe der Polarisation nach verschiedenen Richtungen zu messen, stellte ROOT Schwingungsversuche an und zwar mit Platten, Linsen oder Kugeln aus Turmalin, Topas, Quarz, Aragonit, Kalkspat und Schwefel.

Es zeigte sich, daß immer diejenige Richtung des Kristalls, in welcher die kleinste optische Elastizität herrscht, sich achsial stellt, daß also in dieser Richtung die größte Dielektrizitätskonstante besteht. Da nach MAXWELL die Dielektrizitätskonstante der elektrischen Elastizität umgekehrt proportional ist, (p. 85) so fällt also die elektrische mit der optischen Elastizität im Kristall zusammen. Diese Richtung der größten Dielektrizitätskonstante bezeichnet ROOT als die Maximumrichtung. Bezeichnet man die Schwingungsdauer einer Kristallplatte mit T_z, wenn die Maximumrichtung in die Richtung des Aufhängefadens fällt, und mit T_x, wenn sie senkrecht dazu liegt, so ergaben sich folgende Werte von $\frac{T_z}{T_x}$.

Kristall	$\frac{T_z}{T_x}$	Kristall	$\frac{T_z}{T_x}$
Aragonitscheibe I	1·0882	Kalkspatlinse	1·0330
Aragonitscheibe II	1·0800	Schwefelkugel I	1·3880
Aragonitlinse	1·0817	Schwefelkugel II	1·1377
Kalkspatscheibe	1·0247		

Bestimmt man die optischen Brechungsindizes für die Hauptrichtungen der Kristalle und vergleicht man das Verhältnis ihrer Quadrate mit dem Verhältnis der entsprechenden Dielektrizitätskonstanten, welches aus den Werten $\frac{T_z}{T_x}$ zu entnehmen ist, so findet man keine Übereinstimmung. Das MAXWELLsche Gesetz ist also hier quantitativ nicht bestätigt, wohl aber qualitativ.

2. Die ersten genauen Versuche hat BOLTZMANN[2] angestellt nach der Methode der Anziehung, die oben (p. 95) angeführt wurde. Er benutzte Kugeln aus der rhombischen Modifikation des Schwefels. Es kam bei diesen auch bei längerer Einwirkung der elektrischen Kraft eine Leitung nicht zum Vorschein, sodaß der Schwefel nur dielektrisch polarisiert wurde. Die Dielektrizitätskonstante war am größten in der Richtung der Halbierungslinie des spitzen Winkels zwischen den optischen Achsen. In derselben Richtung ist der optische Brechungsindex am größten. Für die größte, mittlere und kleinste optische Achse (a, b, c) ergaben sich die Dielekrizitätskonstanten

$$\varepsilon_a = 4{\cdot}773\,, \quad \varepsilon_b = 3{\cdot}970\,, \quad \varepsilon_c = 3{\cdot}811 \quad .$$

Die Quadrate der Brechungsindizes für diese Richtungen ergaben

$$n_a^2 = 4{\cdot}596\,, \quad n_b^2 = 3{\cdot}886\,, \quad n_c^2 = 3{\cdot}591 \quad .$$

3. In derselben Weise haben ROMICH und NOWAK[3] Kugeln von Flußspat, Kalkspat und Quarz untersucht. Diese Substanzen zeigten zum Teil ausgesprochene Leitung. Die Dielektrizitätskonstanten konnten also nur aus alternierenden Ladungen bestimmt werden und ergaben Werte, die größer sind, als aus dem Brechungsindex folgen würde, nämlich

Flußspat 1	$\varepsilon = 6{\cdot}7$
„ 2	$\varepsilon = 7{\cdot}2$
„ 3	$\varepsilon = 6{\cdot}7$
Kalkspat senkrecht zur optischen Achse	$\varepsilon = 7{\cdot}7$
Kalkspat parallel zur optischen Achse	$\varepsilon = 7{\cdot}5$
Quarz	$\varepsilon = 4{\cdot}6$

[1] Über die Einstellung des Selenits im elektrischen Felde s. A. RIGHI, Rend. Acc. di Bologna 1897. — [2] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **68**. 81. 1870; ibid. **70**. 307. 1874; POGG. Ann. **153**. 525. 1874. — [3] ROMICH u. V. NOWAK, Wien. Ber. **70**. (2) 380. 1874.

4. BRAUN[1] hat durch Ladungs- und Entladungsbeobachtungen die Dielektrizitätskonstante des Steinsalzes nach verschiedenen Richtungen bestimmt und kleine Abweichungen gefunden, von welchen er jedoch glaubt, daß sie auf Unvollkommenheiten des Materials beruhen. Steinsalz ist danach dielektrisch isotrop.

5. J. CURIE[2] hat nach einer eigenen Methode eine große Reihe von Kristallen auf ihre Dielektrizitätskonstante und zugleich auf ihre Leitung untersucht. Er kompensierte nämlich den Ausschlag eines Elektrometers, welcher durch die Ladung eines Kondensators, mit dem betreffenden Kristall als Dielektrikum, hervorgebracht wurde, durch die piezoelektrische Elektrizitätsentwicklung eines meßbar gedehnten oder gepreßten Quarzkristalls. Es ergab sich, daß bei Flußspat und Kalkspat (was schon ROMICH und NOWAK gefunden hatten), aber auch bei Quarz (entgegen den Versuchen von ROMICH und NOWAK), ferner bei Topas, Steinsalz, Alaun die Leitung sehr gering ist, sodaß sich die Dielektrizitätskonstanten bei dauernder oder rasch alternierender Ladung nahezu gleich ergeben. Dagegen ist die Leitung erheblich bei Turmalin, Beryll, Glimmer. In der untenstehenden Tabelle sind CURIES Resultate mit denen der anderen Beobachter zusammengestellt.

6. BOREL[3] untersuchte zweiachsige Kristalle nach der Methode von ROOT mittels Oszillationen und nach der Methode von BOLTZMANN durch Anziehung in einer Torsionswage mit Quarzfäden. Er fand für die drei Hauptrichtungen bei

	ε_a	ε_b	ε_c
Schwefel	4·97	3·77	3·81

etwas größer als BOLTZMANN.

Sind $a\,b\,c$ die Achsen der größten, mittelsten, kleinsten optischen Elastizität, so ergaben sich nach der Methode von ROOT folgende Werte.

Rhombische Substanzen.

	ε_a	ε_b	ε_c
Magnesiumsulfat $SO_4Mg + 7H_2O$ . . .	5·26	6·05	8·28
Kaliumsulfat SO_4K_2	6·09	5·68	4·48
Seignettesalz $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$ . . .	6·70	6·92	8·89
Zitronensäure $C_6H_8O_7$	4·71	4·25	3·28

Klinorhombische Substanzen.

b = Symmetrieachse ($\perp$ zu Mittellinien).

	ε_a	ε_b	ε_c
$(SO_4)_2Mg(NH_4)_2 + 6H_2O$	8·54	7·06	6·10
$(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6H_2O$	6·83	5·91	4·61
$(SO_4)_2Zn(NH_4)_2 + 6H_2O$	7·56	6·62	5·35
$(SO_4)_2NiK_2 + 6H_2O$	7·06	6·37	5·52
$(SO_4)_2CoK_2 + 6H_2O$	10·71	9·35	8·46
$(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6H_2O$	6·76	5·38	5·08
$(SO_4)_2Co(NH_4)_2 + 6H_2O$	6·13	5·78	5·58
$(SO_4)_2ZnK_2 + 6H_2O$	—	6·42	—
$AsO_4Na_2H + 12H_2O$	7·26	5·91	5·28

7. Bei einer Beryllscheibe senkrecht zur Achse fanden GRAETZ und FOMM[4] nach ihrer Kraftwirkungsmethode Werte der Dielektrizitätskonstante, die in dem Intervall der Schwingungszahlen von ca. 100 bis $1·8\,a\,10^6$ folgenden Verlauf zeigten (wo a zwischen 1 und 10 liegt)

ν =	ca. 100	$1\,a \times 10^6$	$1·4\,a \times 10^6$	$1·5\,a \times 10^6$	$1·8\,a \times 10^6$
ε =	6·31	8·62	6·83	6·10	8·15

[1] F. BRAUN, WIED. Ann. **31**. 855. 1887. — [2] J. CURIE, Ann. Chim. Phys. (6) **17**. 385; **18**. 203. 1889. — [3] M. BOREL, C. R. ~~120.~~ 1509. 1893; Beibl. **17**. 842. 1893. Arch. de Genève **30**. 131. 219, 327. 1893. — [4] L. GRAETZ u. L. FOMM, WIED. Ann. **54**. 638. 1895.

Der Verlauf dieser Zahlen ist genau derselbe, wie derjenige, den anomal dispergierende Substanzen in der Nähe eines Absorptionsstreifens besitzen. Mit wachsender Wellenlänge fällt die Dielektrizitätskonstante erst, um dann stark zu steigen und nacher wieder abzunehmen. Es ist also zu schließen, daß der Beryll in diesem Gebiet einen Absorptionsstreifen besitzt (s. oben Abschnitt IV).

Die raschen elektrischen Schwingungen, die hierbei zum erstenmal für die Untersuchung von Kristallen benutzt wurden, wurden dann noch in anderer Weise angewendet.

8. LEBEDEW[1] ließ elektrische Schwingungen von sehr kurzer Wellenlänge $\lambda = 6$ mm (entsprechend der Schwingungszahl $\nu = 5 \cdot 10^{10}$), direkt durch Prismen von Ebonit und Schwefel gehen. Beim Schwefel wurden zwei Prismen benutzt, die brechende Kante des ersten war der großen, die des zweiten der kleinen Dielektrizitätsachse parallel. Es ergaben sich die elektrischen Brechungsexponente

$$n_a = 2{\cdot}25 \qquad n_c = 2{\cdot}20 \quad ,$$

entsprechend den Dielektrizitätskonstanten

$$\varepsilon_a = 5{\cdot}0 \qquad \varepsilon_c = 4{\cdot}8 \quad .$$

Die absoluten Werte sind kleiner als die von BOLTZMANN und auch wohl nicht sicher, nur die Differenz ist bestimmt vorhanden.

9. Eine Methode, um kleine Stücke von Kristallen, von beliebiger Form, untersuchen zu können, ist die von STARKE,[2] die oben p. 105 angegeben wurde. Indem man nämlich durch Mischung zweier Flüssigkeiten eine Substanz herstellt, die durch Einbringung des Kristalls sich nicht ändert, hat man aus dem Brechungsexponenten der Mischung sofort den des Kristalls. Will man allerdings die Dielektrizitätskonstanten nach bestimmten Richtungen haben, so braucht man größere orientierte Platten des Kristalls. STARKE untersuchte Kaliumalaun, Flußspat, Steinsalz, Sylvin, Quarz, Kalkspat, Beryll, Gips, Glimmer. Seine Resultate sind in den folgenden Tabellen angegeben.

10. Nach der eben besprochenen Methode von STARKE untersuchte FERRY[3] (s. oben VI, Nr. 39) für Schwingungszahlen $\nu = 500$ und $\nu = 33 \cdot 10^6$ Quarz senkrecht und parallel der Achse und fand

	$\nu = 500$	$\nu = 33 \cdot 10^6$
Quarz ⊥ Achse	4·46	4·34
∥ Achse	4·38	4·27

11. FELLINGER[4] endlich untersuchte eine Reihe von Kristallen nach der Kraftwirkungsmethode von GRAETZ und FOMM, indem er verschieden orientierte Stäbchen oder Scheiben der Substanz zwischen zwei Kondensatorplatten aufhing, die selbst durch einen Wechselstrom zu passenden Spannungen geladen waren. Die Stäbchen oder Scheiben waren an Kokonfäden oder Quarzfäden aufgehängt, unter 45^0 gegen die Kraftlinien des Feldes orientiert, und es wurden die Winkel gemessen, um die sie sich durch die Anziehung drehten. Zur vollständigen Messung der Konstanten gehören:

a) Für zweiachsige Kristalle entweder zwei Stäbchen, deren Längsachsen den drei dielektrischen Hauptrichtungen parallel sind, oder zwei Scheiben, deren Rotationsachsen in zwei verschiedenen Hauptrichtungen liegen.

b) Für einachsige Kristalle entweder zwei Stäbchen, eines ∥, eines ⊥ optischer Achse, oder eine Scheibe, deren Ebene die optische Achse enthält.

Die Resultate sind folgende:

[1] P. LEBEDEW, WIED. Ann. **56.** 6. 1896. — [2] H. STARKE, WIED. Ann. **60.** 641. 1897; **61.** 804. 1897. — [3] E. S. FERRY, Phil. Mag. (5) **44.** 404. 1897. — [4] R. FELLINGER, DRUDES Ann. **7.** 333. 1902.

a) Einachsige Kristalle.

	∥ optische Achse	⊥ optische Achse
Quarz	$\varepsilon = 5{\cdot}056$	$4{\cdot}695$
Turmalin	$\varepsilon = 6{\cdot}5382$	$7{\cdot}1284$
Kalkspat	$\varepsilon = 7{\cdot}5603$	$8{\cdot}4917$

b) Zweiachsige Kristalle.

	a zweite Mittellinie (Stumpfer Achsenw.),	b optische Normale,	c erste Mittellinie
Baryt I	$\varepsilon_1 = 6{\cdot}974$	$\varepsilon_2 = 10{\cdot}088$	$6{\cdot}996$
Baryt II	$\varepsilon_1 = 7{\cdot}133$	$\varepsilon_2 = 11{\cdot}911$	—
Aragonit	$\varepsilon_1 = 6{\cdot}011$	$\varepsilon_2 = 9{\cdot}144$	—

Besonders auffallend ist bei den beiden zweiachsigen Kristallen, daß ε_2 (optische Normale) viel größer ist, als ε_1 und ε_3, während die optischen Brechungsindizes für die b-Achse zwischen denen der a- und c-Achse liegen.[1]

Tabelle der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen.

ν bedeutet die Schwingungszahl. Für langsame Schwingungen ist ν = ca. 100 gesetzt. Unsichere Resultate sind mit einem Fragezeichen versehen.

a) Isotrope Kristalle.

Name der Substanz	Schwingungszahl ν	ε	Beobachter
Flußspat	0	6·80	CURIE 5
	ca. 100	6·72	ROMICH und NOWAK 3
	ca. 100	6·92	STARKE 9
Steinsalz	0	5·85	CURIE 5
	ca. 100	14 (?)	HOPKINSON (s. VI, Nr. 8)
	ca. 100	6·29	STARKE 9
Alaun	0	6·4	CURIE 5
Kalialaun	ca. 100	6·67	STARKE 9
Sylvin	ca. 100	4·94	STARKE 9

Andere Salze siehe in der Tabelle für feste Körper.

b) Einachsige Kristalle.

Der Index c bedeutet die Richtung der optischen Achse, a eine Richtung senkrecht zu ihr.

Name der Substanz	Schwingungszahl ν	ε_a	ε_c	Beobachter
Kalkspat	0	8·48	8·02	CURIE 5
	ca. 100	7·7	7·5	ROMICH und NOWAK 3
	ca. 100	8·54	8·25	STARKE[2] 9
	ca. 100	8·492	7·560	FELLINGER 11
Turmalin	0	7·10	6·05	CURIE 5
	ca. 100	7·128	6·138	FELLINGER 11
Quarz	0	4·49	4·54	CURIE 5
	ca. 100	4·6	4·6	ROMICH und NOWAK 3
	ca. 100	4·73	4·73	STARKE 9
	ca. 100	4·695	5·056	FELLINGER 11
	500	4·46	4·38	FERRY 10
	$33\cdot10^6$	4·34	4·27	

[1] s. J. BECKENKAMP, Ztschr. für Mineralogie und Krystallographie **35**. 184. 1901. —
[2] Die Zahlen von STARKE für ε_a und ε_c geben nicht genau die Dielektrizitätskonstanten in diesen Richtungen, da der Kraftlinienverlauf in seinem Kondensator kein genau geradliniger war.

(Fortsetzung.)

Name der Substanz	Schwingungszahl ν	ε_a	ε_o	Beobachter
Beryll	0	7·58	6·24	Curie 5
	ca. 100	7·44		Starke 9
	ca. 100		6·31	Graetz und Fomm 7
	$1\,a \times 10^6$		8·62	Graetz und Fomm 7
	$1{\cdot}4\,a \times 10^6$		6·83	Graetz und Fomm 7
	$1{\cdot}5\,a \times 10^6$		6·60	Graetz und Fomm 7
	$1{\cdot}8\,a \times 10^6$		8·15	Graetz und Fomm 7

c) Zweiachsige Kristalle.

Name der Substanz	Schwingungszahl ν	ε_a	ε_b	ε_c	Beobachter
Schwefel .	ca. 100	4·773	3·970	3·811	Boltzmann 2
		5·0 (?)		4·8 (?)	Lebedew 8
Topas . .	0	6·56			Curie 5
Gips . . .	0	6·33			Curie 5
	ca. 100	5·04			Starke 9
	ca. 10^6	5·61			Thwing (s. Abschn. VI, Nr. 27)
Glimmer .	ca. 100		6·64		Klemencic (s. Abschn. VI, Nr. 15)
	ca. 100		5·66—5·97		Elsas (s. Abschn. VI, Nr. 12)
	ca. 100		8—10 (?)		Bouty (s. Abschn. VI, Nr. 16)
	ca. 100		5·80—6·62		Starke 9
Baryt I . .	ca. 100	6·974	10·088	6·996	Fellinger 11
Baryt II .	ca. 100	7·133	11·911	—	Fellinger 11
Arragonit .	ca. 100	6·011	9·144	—	Fellinger 11

Eine Reihe rhombischer und klinorhombischer Substanzen s. oben p. 115, Nr. 6.

VIII. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten.

Von den in Nr. VI und VII erwähnten Beobachtern haben einige auch Flüssigkeiten untersucht, indem sie diese in Glaströge brachten, welche zwischen die Kondensatorplatten eingeschoben wurden. Nach Abzug der dielektrischen Wirkung der Glasplatten blieb die der Flüssigkeit übrig.

1. So fand Gordon[1] für Schwefelkohlenstoff $\varepsilon = 1{\cdot}81$.

2. Hopkinson[2] fand nach der Methode der Kompensation mit variabler Kapazität folgende Zahlen, die mit den Quadraten der betreffenden Brechungsindizes zusammengestellt sind:

	ε	n^2		ε	n^2
Reinstes Petroleum	1·92	1·922	Rizinusöl	4·78	2·153
Reines Petroleum	2·07	2·075	Spermazetiöl	3·02	2·135
Gewöhnliches Petroleum . .	2·10	2·078	Olivenöl	3·16	2·131
Schmieröl	2·13	2·086	Klauenöl	3·07	2·125
Terpentin	2·23	2·128			

Bei den vier letzten fetten Ölen trifft also die Maxwellsche Beziehung für die langsamen Schwingungen nicht zu.

---

[1] Gordon, Phil. Trans. **170**. 417. 1879. — [2] Hopkinson, Phil. Trans. **168**. 17. 1878; **172**. 385. 1881.

Später untersuchte HOPKINSON[1] noch nach der früher benutzten Methode einige weitere Flüssigkeiten und fand

Kolzaöl	$\varepsilon = 3\cdot07-3\cdot14$	Schwefelkohlenstoff	$\varepsilon = 2\cdot67$
Olivenöl	$\varepsilon = 3\cdot15$	Amylen	$\varepsilon = 2\cdot05$
Arachidöl	$\varepsilon = 3\cdot17$	Benzol	$\varepsilon = 2\cdot38$
Sesamöl	$\varepsilon = 3\cdot17$	Toluol	$\varepsilon = 2\cdot42$
Rizinusöl	$\varepsilon = 4\cdot78$	Xylol	$\varepsilon = 2\cdot39$
Äther	$\varepsilon = 4\cdot75-4\cdot95$	Kumol	$\varepsilon = 2\cdot25$

3. WINKELMANN[2] fand nach der oben p. 100 angegebenen Methode für

Benzol	$\varepsilon = 2\cdot48$	Terpentinöl	$\varepsilon = 2\cdot22$
Petroleum	$\varepsilon = 2\cdot14$	Äthylalkohol	$\varepsilon = 27\cdot4$

4. DONLE[3] in entsprechender Weise:

Schwefeläther	$\varepsilon = 4\cdot373$
Benzol aus Petroleum	$\varepsilon = 1\cdot948$
Alkohol	$\varepsilon = 24\cdot29$

5. WÜLLNER[4] berechnete aus seinen in Abschnitt XI anzuführenden Messungen

Schwefelkohlenstoff	$\varepsilon = 1\cdot997$
Petroleum	$\varepsilon = 2\cdot160$
Terpentinöl	$\varepsilon = 2\cdot260$

6. LECHER[5] fand für Petroleum bei einer Ladungszeit von 0·000 000 03 Sek. $\varepsilon = 2\cdot42$, bei einer Ladungszeit von 0·0005 Sek. $\varepsilon = 2\cdot35$

7. Messungen durch Kraftwirkung wurden von SILOW[6] ausgeführt und seine Methode ist vielfach benutzt worden.

Er füllte ein Quadrantelektrometer einfachster Art mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und bestimmte die Ablenkung der Nadel durch eine Ladung von bestimmtem Potential V. Alsdann bestimmte er die Ablenkung bei demselben Potential, wenn das Elektrometer Luft enthielt. Aus dem Verhältnis beider Drehungen der Nadel ergibt sich die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit. Dabei bestand das Elektrometer aus einem zylindrischen Glasgefäß, auf dessen Boden vier Stanniolstreifen kreuzweis befestigt waren. Von diesen waren zwei mit der Erde, zwei mit einer Batterie verbunden. Die Nadel war aus Platin und trug an ihren Enden zwei halbzylindrische Platinbleche. Außerdem stellte SILOW auch noch Versuche an in derselben Art wie SIEMENS (s. o. p. 98), wobei der Kondensator in der Flüssigkeit stand. So erhielt er im Mittel für

Terpentinöl	$\varepsilon = 2\cdot187$	$n^2 = 2\cdot132$
Benzol	$\varepsilon = 2\cdot198$	$n^2 = 2\cdot196$
Petroleum	$\varepsilon = 2\cdot054$	$n^2 = 2\cdot047$

8. Für eine große Reihe von Flüssigkeiten hat QUINCKE[7] die Dielektrizitätskonstanten untersucht und zwar nach verschiedenen Methoden. Die eine Methode war die gewöhnliche der Kapazitätsmessung, wobei die Entladung eines Kondensators durch ein Galvanometer gemessen wurde. Die so gemessenen Dielektrizitätskonstanten seien wie bisher mit ε bezeichnet. Außerdem bestimmte er direkt die Kraft, mit welcher eine bewegliche Kondensatorplatte von einer festen angezogen wurde, indem er die bewegliche Kondensatorplatte an einem Wagebalken aufhing und die Gewichte bestimmte, welche, bei einem gemessenen

[1] HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. **43.** 156. 1883. — [2] A. WINKELMANN, WIED. Ann. **38.** 161. 1889; **40.** 732. 1890. — [3] W. DONLE, WIED. Ann. **40.** 307. 1890. — [4] A. WÜLLNER, WIED. Ann. **32.** 19. 1887. — [5] E. LECHER, WIED. Ann. **42.** 142. 1891. — [6] P. SILOW, POGG. Ann. **156.** 389. 1885. — [7] G. QUINCKE, WIED. Ann. **19.** 705. 1883; **28.** 530. 1886.

Potential der Platte, gerade den Zugkräften das Gleichgewicht hielten. Ist P die Potentialdifferenz der Platten, a ihr Abstand, so ist der Zug, den die feste Platte auf die bewegliche ausübt, nach MAXWELL[1]

$$p = \frac{\varepsilon}{8\pi} \frac{P^2}{a^2} \quad .$$

So konnte er ε bestimmen. Die so gefundenen Werte von ε sollen mit ε_p bezeichnet werden.

Endlich maß QUINCKE auch den Querdruck, welcher in einer dielektrischen Substanz senkrecht zu den Kraftlinien stattfindet, indem er eine Luftblase zwischen die Kondensatorplatten brachte. Diese kontrahierte sich bei der Ladung des Kondensators und die Größe dieser Kontraktion wurde durch ein Manometer gemessen. Die so bestimmten Dielektrizitätskonstanten sollen mit ε_s bezeichnet werden. Diese Messungen führte der Autor sowohl bei geringen Potentialdifferenzen als bei großen aus, wobei sich ergab, daß die Dielektrizitätskonstanten bei großen Potentialdifferenzen etwas kleiner werden.[2]

Die Zahlen ε, ε_p, ε_s ergaben sich, wenn notwendige Korrektionen angebracht wurden,[3] bei allen Flüssigkeiten, außer bei Rapsöl, ziemlich gleich. In folgender Tabelle sind die Zahlen ε, ε_p, ε_s von QUINCKE für geringe Potentialdifferenzen zusammengestellt.

Flüssigkeit	Spez. Gew. bei ca. 15°.	Brechungsexponent für die D-Linie, n_D bei ca. 10°	ε	ε_p	ε_s	Mittel
Äther	1·7205	1·3605	4·476	4·851	4·672	4·666
Äther (möglichst wasserfrei)	1·7205	1·3594	4·417	4·623	4·660	4·567
5 Vol. Äther + 1 CS_2 . .	0·8134	1·4044	3·752	4·136	4·392	4·093
1 „ „ + 1 „ . .	0·9966	1·4955	3·144	3·539	3·392	3·358
1 „ „ + 3 „ . .	1·1360	1·5677	3·053	3·182	3·061	3·082
S in CS_2 gelöst	1·3623	1·6797	2·637	2·870	2·895	2·800
CS_2 I	1·2760	1·6386	2·804	2·669	2·743	2·739
CS_2 II	1·2796	1·6342	2·427	2·665	2·752	2·628
1 CS_2 + 1 Terpentinöl . .	1·0620	1·5442	2·415	2·453	2·540	2·469
Benzol (aus Steinkohlenteer)	0·8825	1·5035	2·361	2·389	2·370	2·378
Benzol (aus Benzoësäure) .	0·8822	1·5050	2·543	2·325	2·375	2·414
Leichtes Benzol	0·7994	1·4585	2·139	2·155	2·172	2·155
Rapsöl	0·9159	1·4743	3·122	2·375	2·296	2·931
Terpentinöl . . . . . . ,	0·8645	1·4695	2·381	2·259	2·356	2·332
Steinöl	0·8028	1·4483	2·036	2·138	2·149	2·108

9. Dieselben Substanzen wurden auch im Laboratorium von QUINCKE von G. WEBER[4] nach der Methode von SIEMENS mit der Wippe und ballistischem Galvanometer untersucht, wobei 8·33 Entladungen in 1 Sekunde stattfanden.

	ε		ε
Äther	3·960	Benzol	2·207
CS_2 + S . . .	2·494	Rapsöl	2·571
CS_2 I (unrein) . .	2·744	Terpentinöl . .	2·282
CS_2 II (rein) . .	2·149	Steinöl	2·033

10. Nach der QUINCKEschen Methode mit Luftblasen und Manometer hat später CLARK[5] einige Oele und andere Substanzen untersucht. Er findet für

[1] J. C. MAXWELL, Treatise 1. § 111. — [2] S. a. M. v. HOOR, Elektrotechn. Ztschr. 22. 170. 187. 213. 1901. — [3] G. QUINCKE, WIED. Ann. 32. 529. 1887. — [4] G. WEBER bei G. QUINCKE, WIED. Ann. 19. 726. 1883. — [5] CLARK, Phys. Review 6. 120. 1898.

Petroleum	2·28	Rizinusöl	4·92
Xylol	2·34	Knochenöl	3·22
Benzol	2·38	Baumwollsamenöl	3·88
Paraffinöl	2·71	Olivenöl	3·52

11. TOMASZEWSKI[1] hat nach der Methode von SILOW eine Reihe von Flüssigkeiten untersucht, wobei er das Elektrometer, das mit der Flüssigkeit gefüllt wurde, dem EDELMANNschen nachbildete. Die angewendeten Flüssigkeiten waren vollständig rein. Ihre Brechungsindizes für unendlich lange Wellen wurden bestimmt. Es ergab sich

I. Isomere Verbindungen $C_{10}H_{16}$.

	ε	n^2
Terpentinöl aus *Pinus silvestris*, linksdrehend	2·271	2·157
„ „ *Pinus maritima* „	2·258	2·110
„ „ *Pinus australis*, rechtsdrehend	2·264	2·145
Zitronenöl	2·247	2·162.

II. Homologe Verbindungen.

	ε	n^2		ε	n^2
Benzol (thiophenfrei)	2·218	2·170	Paraxylol	2·383	
Toluol	2·303	2·165	Cumol	2·442	2·196

Die Zahlen weichen so wenig voneinander ab, daß Gesetzmäßigkeiten in bezug auf den Einfluß der chemischen Konstitution auf den Wert von ε daraus nicht zu entnehmen sind.

12. COHN und ARONS[2] bestimmten nach einer Methode, die weiter unten (Abschnitt XI) angegeben werden wird, die Dielektrizitätskonstante einiger reinen Substanzen und einiger Mischungen. Es ergab sich für

Xylol . . . . $\varepsilon = 2·369$
Rizinusöl . . . . $\varepsilon = 4·82$.

13. Nach einer der SILOWschen ähnlichen Methode, bei der sie zwei Quadrantelektrometer anwendeten, das eine mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, das andere mit Luft gefüllt, und bei der sie, um galvanische Polarisation zu vermeiden, mit Wechselströmen arbeiteten, erhielten[3] sie für

Petroleum	$\varepsilon = 2·04$	Äthylalkohol	$\varepsilon = 26·5$
Xylol	$\varepsilon = 2·375$	Destilliertes Wasser	$\varepsilon = 76$
Amylalkohol	$\varepsilon = 15$		

Hier waren zum ersten Male Flüssigkeiten untersucht worden, welche schon zu denjenigen Leitern gehören, deren Leitungsfähigkeit zwar noch klein, aber sicher meßbar ist. Die großen Zahlen für die Dielektrizitätskonstanten dieser Flüssigkeit waren ganz unerwartet. Eine Beziehung zu dem normalen Brechungsexponenten ist bei ihnen auch nicht annähernd vorhanden.

14. COHN[4] hat später dieses Resultat auch nach seiner früheren Methode durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Entladung zu verifizieren gesucht und fand für

Wasser . . . . $\varepsilon = 80$.

Für Alkohol erhielten auch WINKELMANN und DONLE ähnlich große Zahlen (s. o.).

15. Auch nach der Methode der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen hat COHN[5] dieses Resultat bestätigt gefunden. Für Schwingungszahlen

[1] F. TOMASZEWSKI, WIED. Ann. **33**. 33. 1888. — [2] E. COHN und L. ARONS, WIED. Ann. **28**. 454. 1886; **33**. 31. 1888. — [3] E. COHN und L. ARONS, WIED. Ann. **33**. 24. 1888, s. M. GOUY, C. R. **106**. 540 und 930. 1888. — [4] E. COHN, WIED. Ann. **38**. 42. 1889. — [5] E. COHN, WIED. Ann. **45**. 375. 1892; s. auch S. YULE, WIED. Ann. **50**. 742. 1893.

von der Ordnung $\nu = 10^8$ fand er $\varepsilon = 73\cdot8$ bei 17° C. Durch Zusatz von Salz, durch welches die Leitungsfähigkeit von $7\cdot4 \times 10^{-10}$ auf 455×10^{-10} vergrößert wird, nimmt die Dielektrizitätskonstante nur um ca. 7% zu.

16. Die Dielektrizitätskonstante des Wassers wurde speziell von HEERWAGEN[1] genau untersucht, indem er die Methode der Kraftwirkungen an einem mit Wasser und einem mit Luft gefüllten Quadrantelektrometer zu einer Nullmethode an einem einzigen Elektrometer umarbeitete. Er fand bei einer Periodenzahl der Wechselströme zwischen 46 und 84 für Wasser $\varepsilon = 79\cdot56$ bei 20·75°. Später untersuchte er auch die Abhängigkeit von der Temperatur, worüber in dem folgenden Abschnitt die Angaben enthalten sind.

17. Ebenso hat FRANKE[2] in derselben Weise die Dielektrizitätskonstante des Wassers bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und fand bei 16·5° $\varepsilon = 81\cdot90$. Für Buttersäure ergab sich $\varepsilon = 3\cdot0$, für Essigsäure von 99·3% $\varepsilon = 9\cdot7$.

18. Auf ganz direktem Wege hat ELLINGER[3] den Brechungsexponenten elektrischer Wellen für Wasser und Alkohol bestimmt, indem er HERTZ'sche Wellen, etwa von der Ordnung $\nu = 10^8$, durch ein Prisma aus Wasser, bezw. Alkohol gehen ließ und die Brechung bestimmte. Es ergab sich für Wasser nahezu $n = 9$, woraus $\varepsilon = 81$, für Alkohol von 96% $n = 4\cdot9$, woraus $\varepsilon = 24\cdot8$ folgt.

19. Eine weitere Untersuchung von COHN und ZEEMAN[4] nach der Methode der Drahtwellen zeigte, daß der Brechungsexponent des Wassers zwischen den Schwingungszahlen $\nu = 27\cdot10^6$ und $\nu = 97\cdot10^6$ unverändert gleich 8·91 bei 17° im Mittel ist, sodaß in diesem Gebiet keine Dispersion vorhanden ist. Die Dielektrizitätskonstante ist danach $\varepsilon = 79\cdot38$ bei 17°. Schon vorher hatten GRAETZ und FOMM[5] beobachtet, daß für Schwingungszahlen von 10^3 bis 10^7 Wasser keine merkliche Dispersion zeigt.

20. Auch COLE[6] fand, und zwar durch Messung der Reflexion elektrischer Wellen, daß Wasser keine merkliche Dispersion im Gebiet der elektrischen Wellen besitzt. Für Wellen von 300—600 cm Länge ($\nu = 0\cdot5\cdot10^8$ bis $1\cdot10^8$) ergab sich der Brechungsexponent $= 8\cdot95$, also $\varepsilon = 79\cdot8$; für Wellen von 5 cm Länge ($\nu = 6\cdot10^9$) war der Brechungsexponent 8·8, also $\varepsilon = 77\cdot5$. Dagegen zeigte sich in diesem Gebiet für Alkohol merkliche Dispersion. Es war der elektrische Brechungsexponent n und daher die Dielektrizitätskonstante ε für

$\nu = 0\cdot5 \times 10^8$ bis $1\cdot10^8$ $n = 5\cdot2$, also $\varepsilon = 27$
dagegen für $\nu = 6\cdot10^9$ $n = 3\cdot2$, also $\varepsilon = 10\cdot2$.

Mit wachsender Wellenlänge nimmt also der Brechungsexponent zu, also ist die Dispersion dabei eine anomale.

21. Nach der angeführten SILOWschen Methode in der Anordnung von COHN und ARONS (nämlich mit zwei Elektrometern und Wechselströmen) hat TERESCHIN[7] eine Reihe von Flüssigkeiten untersucht, und fand für

Methylalkohol	$\varepsilon = 32\cdot7$	Methylbenzoat	$\varepsilon = 7\cdot2$
Propylalkohol	$\varepsilon = 22\cdot8$	Äthylbenzoat	$\varepsilon = 6\cdot5$
Amylalkohol	$\varepsilon = 15\cdot9$	Isobutylbenzoat	$\varepsilon = 6\cdot0$
Methylformiat	$\varepsilon = 9\cdot9$	Amylbenzoat	$\varepsilon = 5\cdot2$
Äthylformiat	$\varepsilon = 9\cdot1$	Äthylpropyonat	$\varepsilon = 6\cdot9$
Isobutylformiat	$\varepsilon = 8\cdot4$	Äthylbutyrat	$\varepsilon = 5\cdot3$
Amylformiat	$\varepsilon = 7\cdot7$	Äthylvalerat	$\varepsilon = 4\cdot9$
Methylacetat	$\varepsilon = 7\cdot7$	Anilin	$\varepsilon = 7\cdot5$
Äthylacetat	$\varepsilon = 6\cdot5$	Chlorkohlenstoff	$\varepsilon = 2\cdot2$
Propylacetat	$\varepsilon = 6\cdot3$	Xylol	$\varepsilon = 2\cdot35$
Isobutylacetat	$\varepsilon = 5\cdot8$	Wasser	$\varepsilon = 83\cdot7$
Amylacetat	$\varepsilon = 5\cdot2$		

[1] F. HEERWAGEN, WIED. Ann. **48**. 35. 1893. — [2] A. FRANKE, WIED. Ann. **50**. 163. 1893. — [3] H. O. G. ELLINGER, WIED. Ann. **46**. 511. 1892; **48**. 108. 1893. — [4] E. COHN und P. ZEEMAN, WIED. Ann. **57**. 15. 1896. — [5] L. GRAETZ u. L. FOMM, WIED. Ann. **54**. 638. 1894. — [6] R. S. COLE, WIED. Ann. **57**. 310. 1896. — [7] S. TERESCHIN, WIED. Ann. **36**. 792. 1889.

Aus diesen Zahlen folgt 1. daß die Dielektrizitätskonstanten in jeder homologen Reihe (von Fettkörpern) mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen, während sie bei aromatischen Körpern nach TOMASZEWSKI (s. o. Nr. 11) zunehmen. 2. Die Dielektrizitätskonstanten metamerer Verbindungen sind verschieden.

22. PALAZ[1] wendete die WHEATSTONEsche Brücke zur Kapazitätsvergleichung an, wobei er zur Ladung Wechselströme nahm und in die Brücke statt eines Galvanometers ein Telephon einschaltete. Er verglich so Flüssigkeitskondensatoren mit einem Luftkondensator, wobei er auch die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur bestimmte. So ergab sich für

Benzol	$\varepsilon = 2 \cdot 336 + 0 \cdot 0081\ (17 \cdot 8^\circ - t)$
Toluol	$\varepsilon = 2 \cdot 365 + 0 \cdot 0037\ (17 \cdot 2^\circ - t)$
Rüböl	$\varepsilon = 3 \cdot 027$
Rizinusöl	$\varepsilon = 4 \cdot 610$.

Der Magnetismus bringt keine Veränderung von ε hervor.[2]

23. NEGREANO[3] untersuchte nach der Methode von GORDON (s. p. 99) eine Reihe organischer Flüssigkeiten, um Beziehungen zwischen den Dielektrizitätskonstanten (bezw. ihren Wurzeln) und der Dichte zu finden, wie sie in bezug auf den Brechungsindex vielfach bestehen. Seine Resultate sind folgende:

Benzol (mit Thiophen)	$\varepsilon = 2 \cdot 310$	Metaxylol	$\varepsilon = 2 \cdot 3781$
Benzol (ohne Thiophen)	$\varepsilon = 2 \cdot 2921$	Pseudocumol	$\varepsilon = 2 \cdot 4310$
Toluol	$\varepsilon = 2 \cdot 242$ bei 27°	Cymol	$\varepsilon = 2 \cdot 4706$
	$= 2 \cdot 3013$ bei 14°	Terpentinöl	$\varepsilon = 2 \cdot 2618$
Xylol (Gemisch)	$\varepsilon = 2 \cdot 2670$		

24. SALVIONI[4] verglich die Kapazität von Kondensatoren in der WHEATSTONEschen Brücke und fand für

Kolzaöl	$\varepsilon = 2 \cdot 85$	Sesamöl	$\varepsilon = 3 \cdot 02$
Leinöl	$\varepsilon = 3 \cdot 35$	Mandelöl	$\varepsilon = 3 \cdot 01$
Baumwollöl	$\varepsilon = 3 \cdot 10$	Rizinusöl	$\varepsilon = 4 \cdot 62$
Olivenöl	$\varepsilon = 2 \cdot 99$	Arachisöl	$\varepsilon = 3 \cdot 03$

25. ARONS und RUBENS[5] maßen einige Substanzen einerseits bei langsamen Schwingungen nach der SCHILLERschen Methode, und andererseits bestimmten sie mit HERTZschen Schwingungen die Länge der stehenden Wellen wie oben p. 96 angegeben und fanden folgende Werte für ε:

Rizinusöl bei	ν = ca. 100	$\varepsilon = 4 \cdot 67$	Petroleum bei	ν = ca. 100	$\varepsilon = 2 \cdot 07$
	$5 \cdot 10^7$	$4 \cdot 20$		$5 \cdot 10^7$	$1 \cdot 99$
Olivenöl bei	ν = ca. 100	$3 \cdot 07$	Paraffin flüssig bei	ca. 100	$1 \cdot 98$
	$5 \cdot 10^7$	$3 \cdot 13$		$5 \cdot 10^7$	$2 \cdot 16$
Xylol bei	ν = ca. 100	$2 \cdot 35$			
	$5 \cdot 10^7$	$2 \cdot 25$			

Mit Ausnahme von Olivenöl und flüssigem Paraffin wird bei längeren Wellen die Dielektrizitätskonstante größer, doch fallen die Unterschiede in die Genauigkeitsgrenzen.

26. ELSAS[6] untersuchte nach seiner oben (VI, Nr. 12) angegebenen Methode von Flüssigkeiten nur Terpentinöl, für welches sich $\varepsilon = 2 \cdot 235$ ergab.

---

[1] PALAZ, Experimental-Untersuchungen über die spezifische Induktionskapazität einiger Dielektrika. Inaug.-Diss. Zürich 1886. Beibl. **11**. 259. 1887. — [2] Untersucht sind außerdem Petroleum und Schwefelkohlenstoff. (Die Originalarbeit war dem Verf. nicht zugänglich; in den Beiblättern sind die Zahlen für die letzteren Substanzen nicht angegeben. — [3] NEGREANO, C. R. **104**. 423. 1887. — [4] SALVIONI, Acc. dei Lincei (3) **4**. 136. 1888; Beibl. **12**. 483. 1888. — [5] L. ARONS u. H. RUBENS, WIED. Ann. **42**. 581. 1891; **44**. 206. 1891. — [6] A. ELSAS, WIED. Ann. **44**. 662. 1891.

27. Werner[1] fand nach derselben Methode für

Petroleum	2·015	Xylol	2·256
Petroläther	1·779	Toluol	2·804
Terpentinöl	2·286		

28. Edward Rosa[2] arbeitete mit der Kraftwirkungsmethode, indem er die Drehungen eines aufgehängten Leiters in der Nähe eines festen maß, wenn sie sich in verschiedenen Flüssigkeiten befanden. Die Schwingungszahl variierte zwischen 2 und 1500, war meistens 60. Es ergab sich für

Wasser	bei	25°	ε = 75·7	Terpentinöl . . .	bei	18·6°	ε = 2·43
Alkohol	„	25	25·7	Petroleum	„	21	2·26
Spermazetiöl . . .	„	20	3·09	Brillantöl	„	24	2·11
Benzol	„	21	2·45				

29. Stankewitsch[3] stellte für eine Reihe schlecht leitender Flüssigkeiten, aber auch für Alkohol, nach der etwas modifizierten Kapazitätsmethode Messungen an, indem er in einem Doppelkondensator (gebildet wie der Christiansensche Apparat [Leitungssäule] für Wärmeleitungsfähigkeit) zwei Flüssigkeiten verglich. Er beobachtete mit Wechselströmen von zwei oder mehr verschiedenen Perioden. Seine Resultate sind folgende:

Substanz	Schwingungszahl ν	ε
Benzol	6	2·18
	50—100	2·17
	1300	2·11
Olivenöl	6	2·86
	1350	2·81
Ol. Juniperi e baccis IV	6	2·54
	950	2·45
	1200	2·29
	1900	2·10
Ol. Foeniculi rect. IV	6	12·7
	1200	4·50
	1450	4·32
Oleum Lavendulae III	1200	3·55
Oleum Foeniculi III	6	17·7
	430	5·02
	1200	4·44
	1900	4·38
Ol. Juniperi e ligno I	6	20·7
	220	15·9
	1800	5·26
„ II	6	9·8
	190	7·23
	1920	3·55
„ III	6	12·6
	150	4·29
	1560	2·98

Substanz	Schwingungszahl ν	ε
Ol. Juniperi e ligno IV	6	31·3
	180	18·3
	1680	4·82
Ol. Juniperi e baccis III	6	2·78
	160	2·55
	1800	2·40
Oleum Sassafras verum	6	11·1
	180	3·24
	440	3·02
	1200	2·98
	2500	2·99
Oleum Petroselini I	6·5	9·8
	225	3·44
	1450	3·07
Oleum Foeniculi I	6·5	13
	120	10·1
	2700	4·45
Oleum Lavendulae I	6·5	20·5
	225	6·6
	1800	3·89
Alkohol (96%) . .	700	67·9
	1200	32·4
	1800	34·7
Alkohol (99%) . .	1620	24·4

Die großen Werte, die hierbei bei kleinen Wechselzahlen erhalten wurden, rühren sicher von der Leitung der Substanz her und sind durch die Kapazitäts-

[1] O. Werner, Wied. Ann. **47**. 621. 1892. — [2] E. Rosa, Phil. Mag. (5) **31**. 188. 1891; **34**. 344. 1892; Phys. Revue **1**. 233. 1892; **2**. 600. 1892. — [3] B. W. Stankewitsch, Wied. Ann. **52**. 700. 1894.

methode, nicht durch etwaige Dispersion der Substanzen hervorgebracht. Man kann daher nur die kleinsten Werte als durch die Leitung nicht beeinflußt ansehen.

30. HEINKE[1] findet bei Benutzung des Secohmmeters zur Messung der Kapazität die Dielektrizitätskonstanten für

Olivenöl . . . . $\varepsilon = 3 \cdot 108\,[1 - 0 \cdot 00364\,(t - 20)]$
Rizinusöl . . . . $\varepsilon = 4 \cdot 695\,[1 - 0 \cdot 01067\,(t - 20)]$

31. LANDOLT und JAHN[2] maßen für eine große Anzahl von reinen Flüssigkeiten die Dielektrizitätskonstante nach der Methode von COHN und ARONS mit zwei Elektrometern. Ihre Resultate sind in den Tabellen angegeben. Sie benutzten ihre Zahlen um die Refraktionskonstanten für unendlich lange Wellen zu berechnen.

32. Eine etwas abgeänderte Form des elektrometrischen Verfahrens hat SMALE[3] benutzt. Eine Nadel schwingt frei und isoliert zwischen zwei Elektroden, gegen welche sie eine schräge Stellung einnimmt. Die Elektroden umfassen die Nadel fast vollständig. Nadel und Elektroden befinden sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Geladen wurde durch einen kleinen Wechselstrommotor mit 50 Wechseln pro Sekunde. Es wurden die Ausschläge zweier Elektrometer mit verschiedenen Flüssigkeiten verglichen. Wurde ε für Alkohol gleich $25 \cdot 8$ gesetzt, so ergab sich für

Wasser $\varepsilon = 80$ Amylalkohol $\varepsilon = 15 \cdot 8$ Anilin $\varepsilon = 7 \cdot 5$ Benzol $\varepsilon = 2 \cdot 3$

mit maximaler Abweichung von $1 \cdot 7\,^0/_0$.

Dieselbe Methode wendete er insbesondere darauf an,[4] zu untersuchen, wie die Dielektrizitätskonstante des Wassers durch Zusatz von aufgelösten Stoffen verändert wird. Zu den Messungen wurden Entladungsoszillationen von Leydener Flaschen benutzt. Es ergaben sich folgende Resultate:

Dielektrizitätskonstanten in bezug auf Wasser.

Normalgehalt	KCl	HCl	$CuSO_4$	Mannitborsäurelösung
0·001	1·013	0·990	—	—
0·002	1·018	1·033	1·012	—
0·005	1·034	1·064	1·017	—
0·008	1·070	1·090	1·050	—
0·010	1·113	1·126	1·086	—
0·020	—	—	1·128	—
0·030	1·160	—	—	—
0·050	—	—	1·155	—
0·333	—	—	—	1·007
0·666	—	—	—	1·019

33. CAMPETTI[5] untersuchte mit LECHERschen Drähten eine Reihe von Substanzen, nämlich

Petroleum . . . . $\varepsilon = 2 \cdot 01$
Äthylalkohol . . . . $\varepsilon = 24 \cdot 8$
Wasser . . . . $\varepsilon = 76 \cdot 3$

Andere Zahlen sind nicht angegeben.

34. Auch MAZOTTO[6] hat Kapazitätsvergleichungen nach der LECHERschen

[1] C. HEINKE, Elektrotechn. Ztschr. **17**. 483. 499. 1896. — [2] H. LANDOLT u. H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. **10**. 282. 1892. — [3] F. J. SMALE, WIED. Ann. **57**. 215. 1896. — [4] F. J. SMALE, WIED. Ann. **60**. 627. 1897. — [5] CAMPETTI, Acc. dei Lincei (5) **3**. II. 16. 1894. — [6] D. MAZOTTO, Acc. dei Lincei (5) **4**. I. 240. 1893; Nuov. Cim. (4) **1**. 308. 1895.

Methode für Wellenlängen zwischen 8 m und 25 m angewendet und einige Konstanten gemessen

Petroleum . . . $\varepsilon = 2.11$ unabhängig von der Wellenlänge
Schwefelkohlenstoff $\varepsilon = 2.68$ (?)
Olivenöl . . . $\varepsilon = 2.87$ wächst mit wachsender Wellenlänge bis nahe 3·16 (Hopkinson)

35. A. Pérot[1] maß nach der Methode von Silow mit zwei Elektrometern für

Benzin . . $\varepsilon = 2.235$ Petroleumäther . . $\varepsilon = 2.170$

36. Die Messungen der Dielektrizitätskonstante wurden erst zu bequem und leicht ausführbaren, als Nernst[2] seinen Apparat konstruierte, der in Anlehnung an die Palazsche Methode (oben p. 76) die Wheatstonesche Brückenkombination benutzt, aber alle notwendigen Schaltungen, Verbindungen, Vergleichskondensatoren und Vergleichswiderstände in kompendiöse Form bringt. Nernst selbst hat mit diesem Apparat eine Reihe von Substanzen untersucht. Die Resultate seiner Messungen sind in den untenstehenden Tabellen angegeben.

37. Fast gleichzeitig mit Nernst hat Thwing[3] eine sehr große Anzahl von Flüssigkeiten nach einer von Hertz angegebenen und oben (p. 103) beschriebenen Methode gemessen. Seine Zahlen sind unten in den Tabellen angegeben. Die Schwingungszahl betrug etwa 10^6.

Thwing untersuchte auch eine Reihe von Mischungen aus

Wasser und Äthylalkohol	Wasser und Propylalkohol
„ „ Methylalkohol	„ „ Glyzerin
Methylalkohol und Äthylalkohol	„ „ Essigsäure.

38. Eine Reihe von Mischungen aus Benzol und Phenyläthylacetat hat Silberstein[4] nach der Nernstschen Methode untersucht, um ein sogenanntes Mischungsgesetz zu prüfen.

39. Ferner bestimmte auch Linebarger[5] mit dem Nernstschen Apparat die Dielektrizitätskonstanten einer Reihe von Estern und von Gemischen, nämlich von

Benzol und Äthyläther	Terpentin und Schwefelkohlenstoff
Äthylacetat und Kohlenstofftetrachlorid	Schwefelkohlenstoff und Kohlenstofftetrachlorid
Toluol und Äthylbenzoat	„ „ Äthyläther.

Mit Ausnahme der Äthermischungen sind die Dielektrizitätskonstanten stets größer als die nach der Mischungsregel berechneten.

40. Ebenso hat auch Philip[6] eine Reihe von Mischungen verschiedener Substanzen nach der Nernstschen Methode durchgemessen und nach einer Mischungsregel zu berechnen versucht, die aber nicht sonderlich stimmt.

41. Ratz[7] hat mit dem Nerstschen Apparat insbesondere die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten von der Temperatur festzustellen gesucht. Seine Messungen ergaben für 15° folgende Werte von ε:

	ε		ε
Benzol	2·2582	Anilin	7·081
Toluol	2·3444	Amylalkohol . .	15·571
Schwefelkohlenstoff	2·5984	Äthylalkohol . .	26·275
Äthyläther . . .	4·3150	Wasser	81·90
Chloroform . . .	4·8004		

[1] A. Pérot, Journ. de phys. (2) 10. 149. 1841. — [2] W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 14. 658. 1894. — [3] Ch. P. Thwing, Ztschr. f. phys. Chem. 14. 286. 1894. — [4] S. Silberstein, Wied. Ann. 56. 677. 1895. — [5] C. E. Linebarger, Ztschr. f. phys. Chem. 20. 131. 1896. — [6] J. C. Philip, Ztschr. f. phys. Chem. 24. 18. 1893. — [7] F. Ratz, Ztschr. f. phys. Chem. 19. 94. 1896.

42. In einer ausführlichen Arbeit hat DRUDE[1] die beiden Methoden beschrieben, durch welche er die Dielektrizitätskonstanten vieler Substanzen bei verschiedenen kurzen Wellen gemessen hat. Bei der ersten Methode gehen die LECHERschen Drähte direkt durch einen mit der Flüssigkeit gefüllten Trog, sodaß man nicht unerhebliche Substanzmengen braucht. Die zweite, weniger genaue Methode braucht nur geringe Substanzmengen, indem ein kleiner Kondensator am Ende der Drahtleitung mit der Substanz gefüllt wird.

Nach der ersten Methode untersuchte er mit einer Schwingungszahl $\nu = 4 \cdot 10^8$ eine Reihe von Substanzen, die zugleich auch mit dem NERNSTschen Apparat ($\nu < 10^6$) gemessen wurden. Die Temperaturen liegen im allgemeinen zwischen 15 u. 20°. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen angegeben.

Ferner untersuchte er wässerige Mischungen und Lösungen von Methylalkohol und Wasser, Propionsäure und Wasser, bei denen der Gang der Dielektrizitätskonstante mit dem Prozentgehalt ein ganz regelmäßiger war, während THWING (l. c.) dabei Knicke erhielt.

Die Temperaturkoeffizienten ergaben sich in der Nähe von 17° für Wasser $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = -0.45\%$ pro Grad, für Äthylalkohol $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = -0.57\%$. Für Mischungen von Aceton und Benzol, bezw. Aceton und Wasser, welche als Aichflüssigkeiten dienten, wurde auch die Größe $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$ zwischen 0 und 100° bestimmt.

Nach der zweiten Methode wurde eine sehr große Zahl von Flüssigkeiten und erstarrten Körpern gemessen. Dieselben sind in den Tabellen unten angeführt. Hier sei nur erwähnt, daß eine ganze Anzahl von Substanzen erhebliche anomale Dispersion zeigten, d. h. daß die Dielektrizitätskonstante für langsame Schwingungen sich größer ergab, als für kurze. So ist beim Amylalkohol für lange Wellen $\varepsilon = 16$, für kurze $\varepsilon = 4$, bei Glyzerin für lange Wellen $\varepsilon = 56$, für kurze $\varepsilon = 19$. Am auffallendsten ist der Gang beim Äthylalkohol, wenn man die Beobachtungen bei langsamen Schwingungen, und die von COLE, DRUDE, LAMPA und andern zusammenstellt (s. Tabelle).

Dagegen ist eine normale Dispersion, bei der also mit wachsender Wellenlänge ε kleiner wird, nicht sehr sicher. Nimmt man die Zahlen von THWING hinzu, so zeigen folgende Substanzen normale Dispersion;

	DRUDE $\lambda = 38$ cm	DRUDE $\lambda = 74$ cm	DRUDE $\lambda = 2$ m	THWING $\lambda = 120$ m	DRUDE $\lambda = \infty$
Acetaldehyd .	22·4	21·3	—	18·6	17
Benzaldehyd .	18·4	17·7	17·2	14·5	14
Aceton . . .	22·0	20·9	20·6	21·8	17
Diäthylketon .	18·2	17·0	16·7	—	14

Die anomale Dispersion wird im wesentlichen durch Reibungseinflüsse bedingt sein, bei normaler Dispersion müssen aber die Eigenschwingungen der Moleküle mitwirken.

Für Wasser ergab sich bei

$\nu = 150 \cdot 10^6$	$\nu = 400 \cdot 10^6$
$\varepsilon = 79 \cdot 7$	$\varepsilon = 80 \cdot 2$

also wenn die Zahlen, deren Unterschied ja sehr gering ist, genau genug sind, normale Dispersion.

Das Resultat für Wasser prüfte DRUDE dann noch genauer[2] und fand bei 17° für

$\nu = 150 \cdot 10^6$	$\nu = 400 \cdot 10^6$
80·60	81·67

[1] P. DRUDE, Ztschr. f. phys. Chem. 23. 267. 1897. — [2] P. DRUDE, WIED. Ann. 59. 61. 1896.

sodaß in diesem Gebiet geringe normale Dispersion vorhanden ist. Durch Zusatz von Salzen bleibt bis zur Leitfähigkeit $\varkappa = 5 \cdot 10^{-7}$ (Hg = 1) der elektrische Brechungsexponent innerhalb 1 % derselbe wie bei Wasser. Bei höherer Leitfähigkeit bis $\varkappa = 38 \cdot 10^{-7}$ wird er wieder kleiner bis um mehr als 10 %. In Rohrzuckerlösungen wird bei höherer Konzentration der Brechungsexponent bedeutend kleiner als bei Wasser und es zeigt sich anomale Dispersion.

43. LAMPA[1] hat ebenso wie ELLINGER (oben p. 122, Nr. 18) den Brechungsexponenten sehr kurzer Wellen gemessen, indem er sie durch ein Prisma der betreffenden Substanz gehen ließ und als Indikator einen Kohärer anwendete. Seine Wellen hatten Längen von 8 mm bis 4 mm. Die Resultate sind folgende:

Substanz	Schwingungszahl		
	$\nu = 3.75 \cdot 10^{10}$	$\nu = 5 \cdot 10^{10}$	$\nu = 7.5 \cdot 10^{10}$
Benzol	3·13	3·1	3·04
Glyzerin . . .	3·4	3·1	2·62
Terpentinöl . .	3·17	2·96	2·65
Alkohol absol. .	6·76	5·25	5·02
Wasser . . .	80·45	88·45	90·23

Außer Wasser zeigen alle Substanzen in dieser Oktave anomale Dispersion, Wasser dagegen sehr erhebliche normale Dispersion.

44. ERSKINE[2] wendete eine eigene Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten an. Er verglich nämlich eine unbekannte Kapazität mit der bekannten eines KOHLRAUSCHschen Kondensators von variablem Plattenabstand, wenn beide durch ihre Kondensatorschwingungen die gleiche Entmagnetisierung einer magnetisierten Stahlnadel hervorbrachten. Die gefundenen Werte für Benzol 2·27, Xylol 2·35, Toluol 2·38, Cymol 2·23, Petroleum 2·03, CS_2 2·58, Terpentinöl 2·29 sind dieselben, wie die von andern Beobachtern gefundenen.

45. LÖWE[3] hat eine Anzahl von Estern, die von TERESCHIN nach der Elektrometermethode und von DRUDE mit raschen Schwingungen untersucht war, mit dem NERNSTschen Apparat gemessen. Die Resultate sind in den Tabellen angegeben. Der Vergleich zeigt, daß die Ester keine Dispersion erkennen lassen.

Ferner bestimmte LÖWE auch noch für eine Reihe von organischen Substanzen ε nach der NERNSTschen Methode, für welche DRUDE sie mit raschen Schwingungen gemessen habe. Von diesen zeigen eine ganze Anzahl starke anomale Dispersion.

46. MARX[4] hat die Methode der Drahtwellen von DRUDE auf noch bedeutend kürzere Wellen ausgedehnt, indem er Erreger anwendete, die ihm Wellen von 58, 36 und 4·0 cm Länge in Luft lieferten. Allerdings erreichte er noch lange nicht die kurzen Wellen von LEBEDEW und LAMPA. Seine Versuche erstreckten sich auf Benzol, Wasser, Äthylalkohol und er versuchte auch die Dispersionskurven theoretisch zu verfolgen. Die Resultate sind in den Tabellen unten angeführt.

47. CALVERT[5] untersuchte nach der DRUDEschen Methode mit $\lambda = 75$ cm ($\nu = 4 \cdot 10^8$) eine Lösung von 45·9 % Wasserstoffsuperoxyd (45·9 g H_2O_2 in 100 ccm Lösung). Er fand für sie $\varepsilon = 84 \cdot 7$. Nach Annahme der Mischungsregel nach Volumenprozenten ergibt sich für reines H_2O_2 die Dielektrizitätskonstante 92·8, also größer als für Wasser. Auch COOLIDGE,[6] dessen Messungen für verflüssigte Gase unten angegeben werden, bestimmte nach derselben Methode die Konstanten für einige Mischungen von Alkoholen mit Benzol und Toluol.

[1] A. LAMPA, WIED. **61**. 79. 1897. — [2] J. A. ERSKINE, WIED. Ann. **66**. 269. 1898. — [3] K. F. LÖWE, WIED. Ann. **66**, 394. 1898. — [4] MARX, WIED. Ann. **66**. 411. 1898. — [5] H. T. CALVERT, DRUDES Ann. **1**. 483. 1900. — [6] W. D. COOLIDGE, WIED. Ann. **69**. 125. 1899. s. N. A. HESEHUS, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 97. 1900.

48. BECKER[1] benutzte die von V. v. LANG[2] angegebene Interferenzröhre zur Messung von Wellenlängen, und indem er den einen der beiden Wellenzüge durch ein Dielektrikum gehen ließ, konnte er das Verhältnis der Wellenlängen und damit die Dielektrizitätskonstante bestimmen. Doch sind die Resultate nicht sehr übereinstimmend.

49. FERRY,[3] dessen Untersuchungen über feste Körper schon oben Nr. VI, 39 (p. 107) angeführt wurden, hat auf dieselbe Weise einige Flüssigkeiten gemessen, und zwar sowohl bei $\nu = 500$, als bei $\nu = 33 \cdot 10^6$. Die erhaltenen Resultate sind folgende:

	$\nu = 500$	$\nu = 33 \cdot 10^6$		$\nu = 500$	$\nu = 33 \cdot 10^6$
Rizinusöl . .	4·65	4·49	Baumwollsamenöl	3·09	3·00
Olivenöl . . .	3·13	3·02	Petroleum . . .	2·05	1·99

50. TURNER[4] hat die Methode von NERNST sorgfältig durchgearbeitet, den Apparat im einzelnen verbessert und möglichst reine Substanzen benutzt, um die größte Genauigkeit zu erzielen. Der wahrscheinliche Fehler ist bei seinen Zahlen mit angegeben:

Name der Substanz	ε	Temp.	wahrscheinlicher Fehler
Benzol	2·288 ± 0·0008	18°	unter ½ ‰
Äther	4·367 ± 0·0018	18°	1—2 ‰
Anilin	7·316 ± 0·013	18°	½ %
Orthonitrotoluol .	27·71 ± 0·05	18°	2 ‰
Wasser	81·07 ± 0·19	18°	2½ ‰
Nitrobenzol . . .	36·45 ± 0·07	18°	2 ‰
Metaxylol . . .	2·376 ± 0·001	18°	1 ‰

Einige andere Substanzen, die nicht mit derselben Genauigkeit durchgemessen wurden, sind in den untenstehenden Tabellen angeführt.

51. Eine Anzahl von Nitrilen (die CN-Gruppe enthaltenden Körper) hat SCHLUNDT[5] aus dem Grunde untersucht, weil diese hohe Dissoziationskraft als Lösungsmittel besitzen und daher nach der NERNSTschen Hypothese[6] auch hohe Dielektrizitätskonstanten erwarten ließen. Der Schluß wurde zum Teil bestätigt. Gemessen wurde nach der DRUDEschen Methode (ν = ca. 10^8). Die Resultate sind in den Tabellen enthalten.[7]

Verflüssigte Gase.

52. Für verflüssigte Gase hat LINDE[8] zum ersten Male Dielektrizitätskonstanten gemessen, und zwar zum Teil nach der Methode von SCHILLER durch Messung der Schwingungsdauer, zum Teil nach der Methode von NERNST. Er fand folgende Resultate:

Flüssige Kohlensäure.

Temperatur t	ε
− 7·5	1·621
0	1·584
+ 6·5	1·560
+ 10	1·535
+ 17·5	1·526

Stickoxydul.

Temperatur t	ε
− 6	1·643
− 0·5	1·600
+ 10	1·555
+ 14·5	1·522

Flüssiges Chlor.

Temperatur t	ε
− 60 bis − 70°	2·158
− 19	2·037
0	1·970
+ 8	1·948

Schweflige Säure.

Temperatur t	ε
23	14·8

[1] A. BECKER, DRUDES Ann. **8.** 22. 1902. — [2] V. v. LANG, WIED. Ann. **57.** 430. 1896. — [3] E. FERRY, Phil. Mag. (5) **44.** 404. 1897. — [4] B. B. TURNER, Zeitschr. phys. Chem. **35.** 385. 1900. — [5] H. SCHLUNDT, Journ. phys. Chem. **5.** 157. 503. 1901. — [6] W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 531. 1894. — [7] Die Arbeit von KOSSONOGOFF (Phys. Ztschr. **3.** 207. 1902) konnte im Text nicht mehr berücksichtigt werden. — [8] F. LINDE, WIED. Ann. **56.** 546. 1893.

53. Dann bestimmten FLEMING und DEWAR[1] die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Luft und des flüssigen Sauerstoffs nach der Kapazitätsmethode ballistisch und fanden für flüssige Luft $\varepsilon = 1{\cdot}495$, ($t$ = ca. — 190°).

54. COOLIDGE[2] hat mit der etwas abgeänderten DRUDEschen Methode gearbeitet. Er untersuchte verflüssigte Gase und fand bei der Temperatur 14° und einer Wellenlänge der Schwingungen von ca. 100 bis 120 cm (entsprechend ν = ca. $3 \cdot 10^8$) für

Schwefeldioxyd . .	13·75	Chlor	1·88
Ammoniak	16·2	Kohlendioxyd . . .	2·2

55. GOODWIN und THOMPSON[3] haben auch nach der DRUDEschen Methode das ε für Ammoniak bestimmt und fanden bei — 39° C. $\varepsilon = 22$.

56. HASENÖHRL[4] maß nach der Methode von GORDON die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Stickoxydul und von flüssigem Sauerstoff. Es ergab sich

Stickoxydul	$\varepsilon = 1{\cdot}933$
Sauerstoff	$\varepsilon = 1{\cdot}465$.

Die Größe $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}$, worin d die Dichte bedeutet, ist für gasförmiges und flüssiges N_2O nahezu gleich.

a) Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeiten von der Temperatur.

Der Einfluß der Temperatur auf die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten wurde zuerst von PALAZ[5] und CASSIE[6] zum Gegenstand der Untersuchung gemacht.

CASSIE arbeitete nach der Methode mit zwei Elektrometern. Während für feste Körper ε mit wachsender Temperatur steigt, nimmt es für Flüssigkeiten dabei ab. Unter α ist die Abnahme von ε pro Grad angegeben. So fand CASSIE

Flüssigkeit	$10^4\alpha$	Flüssigkeit	$10^4\alpha$
Terpentinöl	10	Benzin	13
Schwefelkohlenstoff . .	40	Olivenöl	24
Glyzerin	57	Paraffinöl	23
Benzol	10		

NEGREANO[7] fand dann genauer bei Benzol, Toluol, Xylol folgende Abhängigkeit des ε von der Temperatur $\varepsilon = \varepsilon_{t_0}\{1 - \alpha(t - t_0) + \beta\varrho(t - t_0)^2\}$

	Benzol	Toluol	Xylol
t_0	15°	14°	15°
α	0·001433	0·001903	0·001392
β	0·0000253	0·0000539	0·0000133

Die ausführlichsten Untersuchungen hat FL. RATZ[8] speziell über den Einfluß der Temperatur auf die Dielektrizitätskonstante einer Anzahl reiner Stoffe angestellt. Er arbeitete mit dem NERNSTschen Apparat.

Seine Resultate sind mit denen anderer Beobachter im folgenden zusammengestellt.

[1] J. A. FLEMING und J. DEWAR, Proc. Roy. Soc. **60**. 358. 1896. — [2] W. D. COOLIDGE, WIED. Ann. **69**. 125. 1899. — [3] H. M. GOODWIN und M. DE KAY THOMPSON, Phys. Review **8**. 38. 1899. — [4] F. HASENÖHRL, Comm. Phys. Lab. Leiden Nr. **51**. 29 pp. 1900; Beibl. **24**. 119. 1900. — [5] PALAZ, Beibl. **11**. 259. 1887. — [6] W. CASSIE, Proc. Roy. Soc. Lond. **48**. 357. 1889; ausführlich in Phil. Trans. 1890. 1. Deutsch in Phys. Revue **1**. 98. 1892. — [7] D. NEGREANO, C. R. **114**. 375. 1892. — [8] FL. RATZ, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 94. 1896.

1. Benzol.

$\varepsilon = 2.2582 - 0.00164\,(t - 15)$ [zwischen 15° und 30°].

Der Temperaturkoeffizient $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt}$ ergab sich

$\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} =$	-0.000698	zwischen 5° u. 30°	Ratz
	-0.00121	5° u. 40°	Negreano
	-0.00110	bei 20°	Cassie
	-0.00128	16—47°	Palaz

2. Toluol.

$\varepsilon = 2.3444 - 0.00216\,(t - 15)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} =$	-0.000921	zwischen 0° u. 30°	Ratz
	-0.00117	4°—45°	Palaz
	-0.00153	6°—30°	Negreano

3. Schwefelkohlenstoff.

$\varepsilon = 2.6233 - 0.00249\,(t - 5°)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} =$	-0.000966	zwischen 5° u. 37°	Ratz
	-0.000723	3° u. 17°	Palaz
	-0.004000	bei 20°	Cassie

4. Äthyläther.

$\varepsilon = 4.3150 - 0.01857\,(t - 15°)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = -0.00459$ Ratz.

5. Chloroform.

$\varepsilon = 4.8004 - 0.01721\,(t - 15°)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = -0.003762$ Ratz.

6. Anilin.

$\varepsilon = 7.031 - 0.0235\,(t - 15)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = -0.00351$ Ratz.

7. Amylalkohol.

$\varepsilon = 15.571 - 0.1179\,(t - 15°)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = -0.00757$

8. Äthylalkohol.

$\varepsilon = 26.275 - 0.1499\,(t - 15°)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} =$	-0.00576	Ratz
	-0.00460	Rosa.

9. Wasser.

$\varepsilon = 83.80 - 0.390\,(t - 13°)$.

Daraus $\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} =$	-0.00624	Ratz
	-0.00449	Heerwagen
	-0.00611	Franke
	-0.0038	Rosa

Wasser.

Für Wasser hat zuerst Cohn[1] mittels der Methode der elektrischen Schwingungen die Dielektrizitätskonstante für verschiedene Temperaturen untersucht. Mit wachsender Temperatur nimmt ε ziemlich bedeutend ab.

Heerwagen[2] fand bei einer speziellen Untersuchung für Wasser zwischen 4° und 20° die Formel

$$\sqrt{\varepsilon} = 8.9932 - 0.0201\,(t - 17°)$$
$$\varepsilon = 80.878 - 0.362\,(t - 17°)$$

Franke[3] fand bei Stromwechseln von etwa 40 pro Sekunde einen nicht ganz linearen Gang der Abnahme der Dielektrizitätskonstante des Wassers mit steigender Temperatur.

[1] E. Cohn, Wied. Ann. **45.** 376. 1892. — [2] F. Heerwagen, Wied. Ann. **48.** 272. 1893. — [3] A. Franke, Wied. Ann. **50.** 163. 1893.

Rosa[1] ermittelte für Wasser bei 20°

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = -0{\cdot}0038 \quad ,$$

für Alkohol, wie oben angegeben

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dt} = -0{\cdot}0046 \text{ bei } 20^0 \quad .$$

Thwing[2] untersuchte ebenfalls die Abhängigkeit des ε bei Wasser von der Temperatur und fand bei 4° ein Maximum von ε, was sich bei keinem andern Beobachter bestätigt hat. Seine Zahlen sind unten angegeben.

Auch Drude[3] hat die Temperaturabhängigkeit für Wasser besonders untersucht und fand bei seinen Messungen mit raschen Schwingungen kein Maximum bei 4°. Die Beobachtungen von Drude sind auszugsweise unten zusammengestellt.

Der Temperaturkoeffizient für ε bei Wasser in der Nähe von 17° wurde also gefunden von Heerwagen $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -0{\cdot}443\,\%$, Franke $-0{\cdot}62\,\%$, Ratz $-0{\cdot}62\,\%$, Drude $-0{\cdot}45\,\%$, Coolidge[4] $-0{\cdot}432\,\%$ pro Grad.

Dielektrizitätskonstante des Wassers zwischen 0 und 90°.

Heerwagen $\nu < 10^5$		Franke $\nu < 10^5$		Ratz $\nu < 10^5$		Thwing $\nu = \text{ca. } 10^6$		Cohn $\nu = 10^6 - 10^7$		Drude $\nu = 4 \cdot 10^8$	
Temp.	ε	Temp.	ε	Temp.	ε	Temp	ε	Temp.	ε	Temp.	ε
4·70°	85·49	2·7°	90·68	0°	87·70	0°	79·46	9·5°	76·2	0·2°	87·33
9·85	83·52	3·5	89·85	10	83·80	2	80·84	10·5	75·3	4·1	86·02
12·75	82·44	4·5.	88·49	20	79·90	4	85·20	16·8	73·5	7·9	84·49
14·65	81·69	5·5	87·55	30	76·00	6	80·84	19·8	72·7	11·6	83·41
16·35	81·04	7·9	86·29			9	77·95	27·2	71·0	16·9	81·20
20·75	79·56	9·7	85·35			12	76·20	31·2	68·6	25·8	77·99
		11·3	84·31			15	75·50	35·5	67·1	39·7	73·44
		12·4	83·47			20	73·92			49·8	70·01
		14·5	82·63			40	69·80			59·7	67·17
		16·3	81·90			65	64·32			70·1	64·83
		18·5	81·06			80	60·50			76·3	62·86
		20·0	80·12			88	57·90				
		24	79·39								
		25·5	78·78								

Tiefe Temperaturen.

Bis zu -80^0 der Temperatur des Kohlensäureschnees hat Abegg[5] die Veränderung der Dielektrizitätskonstante nach der Nernstschen Methode untersucht. Immer war der Temperaturkoeffizient **negativ**, mit wachsender Temperatur wird ε kleiner. Seine Temperaturangaben sind bei tiefen Temperaturen nicht richtig. Es ergab sich:

Toluol.

		$\frac{d\varepsilon}{dt}$
+ 16·5°	ε = 2·33	− 0·0018
− 83	ε = 2·51	

Äther

		$\frac{d\varepsilon}{dt}$
+ 10·8°	ε = 4·45	− 0·016
− 10·3	4·83	− 0·030
− 49·4	5·95	− 0·035
− 75·2	6·86	

Amylalkohol.

		$\frac{d\varepsilon}{dt}$
+ 14·2°	ε = 15·7	− 0·012
− 16·5	19·4	− 0·014
− 41	22·5	− 0·014
− 86·2	29·1	

Aceton.

		$\frac{d\varepsilon}{dt}$
+ 18·8°	ε = ca. 25	− 0·086
− 43	30·3	− 0·090
− 87·4	34·5	

[1] A. Rosa, Phil. Mag. **5.** (31) 188. 1891; Phys. Revue **1.** 233. 1892. — [2] C. B. Thwing, Ztschr. f. phys. Chemie **14.** 296. 1894. — [3] P. Drude, Wied. Ann. **59.** 17. 1896. — [4] W. D. Coolidge, Wied. Ann. **69.** 135. 1899. — [5] R. Abegg, Wied. Ann. **60.** 54. 1897.

Äthylalkohol (99·8 %).

		$\frac{d\varepsilon}{dt}$
+ 14·8°	ε = 26·5	
− 17·1	31·4	− 0·15
− 36·4	34·3	− 0·175
− 61·6	39·1	− 0·18
− 86·1	44·9	− 0·25

Die Dielektrizitätskonstanten aller Substanzen wachsen also mit abnehmender Temperatur sehr erheblich. Ungefähr lassen sich die ε dieser flüssigen Substanzen durch die Formel

$$\varepsilon = c \cdot e^{-\frac{T}{190}}$$

darstellen, wo T die absolute Temperatur, c eine Konstante ist. Auch die Messungen von DRUDE und HEERWAGEN über Wasser werden gut durch dieselbe Formel dargestellt.[1]

ABEGG und SEITZ[2] haben eine Reihe von Alkoholen und Nitrobenzol bis zu tiefsten Temperaturen untersucht. Die Formel

$$\varepsilon = c \cdot e^{-\frac{T}{190}}$$

erweist sich auch hier als brauchbar.

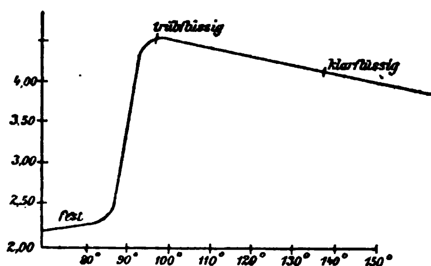
Beim Übergang von der flüssigen in die feste Form fällt ε sehr rasch von großen Werten zu kleinen, z. B. beim Amylalkohol bei -117^0 von 32·85 auf 2·4, beim Methylalkohol bei -113^0 von 64·2 auf 3·07.

Besondere Eigentümlichkeiten.

Bei Benzolmalonsäureester und Akonitsäureester liegt eine merkwürdige Veränderlichkeit mit der Temperatur vor, wie aus den Versuchen von LÖWE[3] hervorgeht.

Bei sehr langsamen Schwingungen nimmt nämlich die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Temperatur ab von 0—70°, bei raschen Schwingungen aber von $\nu = 4 \cdot 10^8$ nimmt sie zu — bei Akonitsäure bis zu einem Maximum bei 43° — wonach sie wieder fällt.

ABEGG und SEITZ[4] finden bei einer kristallinischen Flüssigkeit, nämlich p-Azooxyanisol, nach der NERNSTschen Methode den durch nebenstehende Figur 33 charakterisierten Verlauf. Der Übergang bei + 134° von homogener, klarflüssiger, zu trübflüssiger Flüssigkeit beeinflußt die Dielektrizitätskonstante nicht. Beim Erstarren (+ 95°) wird die Substanz zuerst elektrisch inhomogen, dann erhält sie einen viel kleineren Wert von ε fast sprungweise.



Figur 33.

b) Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante vom Druck.

RÖNTGEN[5] machte darauf aufmerksam, daß die Dielektrizitätskonstante des Wassers und des Alkohols noch nicht um 1 % geändert wird, wenn der Druck von 1 Atmosphäre auf 500 gesteigert wird.

[1] R. ABEGG, WIED. Ann. **62**. 256. 1897. — [2] R. ABEGG u. W. SEITZ, Ztschr. f. phys. Chem. **29**. 242. 1899. — [3] K. F. LÖWE, WIED. Ann. **66**. 400. 1898. — [4] R. ABEGG u. W. SEITZ, Ztschr. f. phys. Chem. **29**. 491. 1899. — [5] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **52**. 593. 1894.

Dagegen fand RATZ[1] mit dem NERNSTschen Apparat zwar auch bei Wasser keine merkliche Änderung der Dielektrizitätskonstante mit dem Druck (bis 355 Atmosphären), wohl aber bei andern Flüssigkeiten. Es wächst nämlich die Dielektrizitätskonstante mit steigendem Druck, und zwar hat pro 100 Atmosphären Druckzunahme (bis 300 Atmosphären) die Größe $\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon}$ folgende prozentische Werte:

Äther	2·32%	Anilin	0·45%
Benzol	0·139%	Amylalkohol	0·42%

c) Beziehungen zwischen Dielektrizitätskonstante und chemischer Konstitution.

Aus der großen Zahl von eigenen und fremden Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante hat THWING[2] den Schluß gezogen, daß die Dielektrizitätskonstante einer Verbindung sich aus der Zahl und der Dielektrizitätskonstante der in der Verbindung enthaltenen Atome bezw. Atomgruppe darstellen lasse.

Sind $a_1\, a_2\, a_3 \ldots$ die Anzahl der Atome oder Atomgruppen in einer Verbindung, $\varepsilon_1\, \varepsilon_2\, \varepsilon_3$ ihre Dielektrizitätskonstanten, ist ferner d die Dichte und m das Molekulargewicht der Substanz, so soll die Dielektrizitätskonstante ε der Substanz sein

$$\varepsilon = \frac{d}{m}\,(a_1\,\varepsilon_1 + a_2\,\varepsilon_2 + a_3\,\varepsilon_3 + \ldots \quad .$$

Darin wäre für

	ε		ε		ε
H	2·6	OH	1356	CH_2	41·6
C	31·2 = 2·6 × 12	CO	1520	CH_3	46·8
O	41·2 = 2·6 × 16	COH	970	S	2·6 × 32·2
X	2·6 × m_x	NO_2	3090		•

OBACH[3] schloß aus den Messungen von TERESCHIN und andern, daß die Dielektrizitätskonstante ε und die latente Dampfwärme λ für gleichartige Körper konstantes Verhältnis habe. Es ist nämlich für

Ameisensäureester	$\frac{\lambda}{\varepsilon} = 9{\cdot}83 \pm 0{\cdot}35$	Alkohole	$\frac{\lambda}{\varepsilon} = 7{\cdot}58 \pm 0{\cdot}24$
Essigsäureester	$\frac{\lambda}{\varepsilon} = 12{\cdot}40 \pm 0{\cdot}17$	Benzoësäureester	$\frac{\lambda}{\varepsilon} = 10{\cdot}33 + 0{\cdot}31$
Äthylester	$\frac{\lambda}{\varepsilon} = 12{\cdot}48 \pm 0{\cdot}61$		

Da nach TROUTON $\lambda = c\frac{T}{m}$ (T = absolute Siedetemperatur, m = Molekulargewicht) ist, so folgt aus

$$\frac{\lambda}{\varepsilon} = \gamma\ (\gamma = \text{konst. für jede Gruppe})$$

$$\varepsilon\, m = c'\, T, \quad \text{oder} \quad \frac{\varepsilon\, m}{T} = \text{konst.} \quad .$$

Die Produkte aus Dielektrizitätskonstante, Molekulargewicht und reziproker absoluter Siedetemperatur sind für die Stoffe einer Gruppe konstant.[4]

Für die anomale Dispersion und Absorption schloß DRUDE[5] aus seinen ausgedehnten Messungen von Dielektrizitätskonstanten bei Schwingungen von der Periode $\nu = 4 \cdot 10^8$ (Wellenlänge in der Luft 75 cm), daß diese bei den

[1] F. RATZ, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 86. 1896. — [2] C. B. THWING, Ztschr. f. phys. Chem. **14**. 297. 1894. — [3] OBACH, Phil. Mag. (5) **32**. 113. 1891. — [4] Eine andere Beziehung von RUNOLFSSON, C. R. **115**. 1066. 1893 bestätigt sich nicht. — [5] P. DRUDE, WIED. Ann. **60**. 500. 1897.

Körpern durch das Auftieten gewisser Atomgruppen im Molekül bedingt sei. Als solche läßt sich mit Sicherheit die Hydroxylgruppe OH nachweisen.[1]

d) Tabellen über die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten,

In den folgenden Tabellen sind die Schwingungszahlen der Wechsel, mit denen die Dielektrizitätskonstante gemessen wurde, durch ν bezeichnet. Für langsame Wechsel und rein statische Messungen ist, wo nichts anderes bemerkt ist, die Rubrik $\nu < 10^5$ eingeführt. Für größere Schwingungszahlen sind die Rubriken 10^6, 10^7 u. s. w. eingeführt, welche, soweit keine genauere Angabe vorliegt, den Bereich der betieffenden Beobachtungen angeben sollen. Die Zahlen bei den einzelnen Beobachtern entsprechen den Nummern in den obigen Literaturangaben.

A. Öle und Petroleum.

Name der Substanz	ε für $\nu < 10^5$	Beobachter	ε für $\nu = 10^7$	Beobachter
Rizinusöl	4·78	Hopkinson 2		
	4·92	Clark 10		
	4·610	Palaz 22		
	4·82	Cohn und Arons 12		
	4·62	Salvioni 24		
	4·695	Heinke 30		
	4·67	Arons u. Rubens 25	4·20	Arons u. Rubens 25 ($\nu = 5\cdot10^7$)
	4·65	Ferry 49	4·49	Ferry 49 ($\nu = 3\cdot30.10^7$)
Spermazetiöl	3·02	Hopkinson 2		
	3·09	Rosa 28		
Olivenöl	3·16	Hopkinson 2		
	3·52	Clark 10		
	2·99	Salvioni 24		
	3·07	Arons u. Rubens 25	3·13	Arons u. Rubens 25 ($\nu = 5\cdot10^7$)
	2·86 bis 2·81	Stankewitsch 29	2·87	Mazotto 34
	3·108	Heinke 30		
	3·13	Ferry 49	3·02	Ferry 49 ($\nu = 3\cdot3.10^7$)
Klauenöl	3·07	Hopkinson 2		
Rapsöl	2·931	Quincke 8		
	2·571	G. Weber 9		
Steinöl	2·108	Quincke 8		
	2·033	G. Weber 9		
Mandelöl	3·01	Salvioni 24		
Zitronenöl	2·247	Tomaszewski 11		
Schmieröl	2·13	Hopkinson 2		
Sesamöl	3·17	Hopkinson 2		
	3·02	Salvioni 24		
Rüböl	3·027	Palaz 22		
	2·85	Salvioni 24		
Leinöl	3·35	Salvioni 24		
Baumwollöl	3·10	Salvioni 24		
	3·09	Ferry 49	3·00	Ferry 49 ($\nu = 3\cdot3.10^7$)
	3·88	Clark 10		

[1] Siehe die Erklärung der Dispersion: W. Nernst, Wied. Ann. **57**. 211. 1896; R. Millikan, Wied. Ann. **60**. 376. 1897.

(Fortsetzung.)

Name der Substanz	ε für $\nu < 10^5$	Beobachter	ε für $\nu = 10^7$	Beobachter
Ol. Lavendulae I . . .	3·89	STANKEWITSCH 29		
„ III . . .	3·55	„		
Oleum Juniperi e baccis III	2·40	„		
„ IV	2·10	„		
Oleum Juniperi e ligno I	5·26	„		
„ II	3·58	„		
„ III	2·98	„		
„ IV	4·52	„		
Ol. Foeniculi I . . .	4·45	„		
„ III . . .	4·35	„		
„ IV . . .	4·32	„		
Oleum Sassafras	2·99	„		
Oleum Petroselini . . .	3·07	„		
Petroleum	1·92 bis 2·10	HOPKINSON 2	2·42	LECHER 6 ($\nu = 3\cdot30.10^7$)
	2·14	WINKELMANN 3	1·99	ARONS u. RUBENS 25 ($\nu = 5\cdot10^7$)
	2·054	SILOW 7		
	2·23	CLARK 10	2·01	CAMPETTI 33
	2·26	ROSA 28	2·11	MAZOTTO 34
	2·03	ERSKINE 44		
	2·04	COHN und ARONS 13		
	2·110	WÜLLNER 5		
	2·35	LECHER 6		
	2·07	ARONS u. RUBENS 25		
	2·015	WERNER 27		
	2·170	PÉROT 35		
Petroläther	1·779	WERNER 27		
Paraffinöl	2·71	CLARK 10	2·38	HORMELL (p. 107) ($\nu = 4\cdot10^8$)
				THWING 37 ($\nu = 10^6$)
Terpentinöl	2·23	HOPKINSON 2	2·28	ERSKINE 44
	2·22	WINKELMANN 3		
	2·187	SILOW 7	3·7	
	2·332	QUINCKE 8		LAMPA 43
	2·282	G. WEBER 9	2·29	($\nu = 3\cdot75.10^{10}$)
	1·258 bis 2·271	TOMASZEWSKI 11	2·96	LAMPA 43 ($\nu = 5\cdot10^{10}$)
	2·2618	NEGREANO 23		
	2·260	WÜLLNER 5	2·65	LAMPA 43 ($\nu = 7\cdot5.10^{10}$)
	2·235	ELSAS 26		
	2·286	WERNER 27		
	2·43	ROSA 28		

B. Kohlenwasserstoffe.

Name der Substanz	$\nu < 10^5$	
	ε	Beobachter
Hexan	1·864	LANDOLT u. JAHN 31 (13·5°)
	1·880	NERNST 36 (17°)
Oktan	1·929	LANDOLT u. JAHN 31 (13·5°)
	1·994	NERNST 36 (17°)
Dekan	1·967	LANDOLT u. JAHN 31 (13·5°)

(Fortsetzung.)

Name der Substanz	$\nu < 10^6$	
	ε	Beobachter
Amylen	2·184	LANDOLT und JAHN 31 (0°)
Hexylen	2·054	LANDOLT u. JAHN 31 (13·6°)
Oktylen	2·159	LANDOLT u. JAHN 31 (13·6°)
Decylen	2·237	LANDOLT u. JAHN 31 (16·7°)
Diamyl	1·979 2·05	NERNST 36 HOPKINSON 2
Diamylen	2·424	NERNST 36

C. Alkohole.

1. Äthylalkohol.

ε für $\nu < 10^5$	Beobachter	ε für $\nu = 10^6$—10^7	Beobachter	ε für $\nu = 10^7$—10^8	Beobachter
26·5	COHN und ARONS 13	25·02	THWING 37 ($\nu = 10^6$)	27	COLE 20
				24·8	ELLINGER 18
27·4	WINKELMANN 3	24·8	CAMPETTI 33 (ν = ca. 10^7)		
24·29	DONLE 4				
25·7	ROSA 28				
24·4	STANKEWITSCH 29				
25·9	NERNST 36				
25·5	TERESCHIN 21				
26·31	LANDOLT und JAHN 31				
26·8	TURNER 50 (14·7°)				
24·8	CAMPETTI 33				
26·275	RATZ 41				

ε für $\nu = 10^8$—10^9	Beobachter	ε für $\nu = 10^9$—10^{10}	Beobachter	ε für $\nu = 10^{10}$—10^{11}	Beobachter
24·4	DRUDE 42 ($\nu = 1·5 \times 10^8$)	10·2	COLE 20 ($\nu = 6·10^9$)	6·76	LAMPA 43 ($\nu = 3·75 \times 10^{10}$)
23·0	DRUDE 42 ($\nu = 4·10^8$)	8·80	MARX 46 ($\nu = 7·5 \times 10^9$)	5·25	LAMPA 43 ($\nu = 5·10^{10}$)
20·64	MARX 46 ($\nu = 5·71 \times 10^8$)			5·02	LAMPA 43 ($\nu = 7·5 \times 10^{10}$)

2. Weitere Alkohole.

Name der Substanz	ε für $\nu < 10^5$	Beobachter	ε für $\nu = 10^6$—10^7	Beobachter	ε für $\nu = 10^7$—10^9	Beobachter
Methyalkohol	32·7 34·78	TERESCHIN 21 LANDOLT und JAHN 31	34·05	THWING 37	33·2	DRUDE 42 ($\nu = 4·10^8$)
Propylalkohol	22·8 22·30	TERESCHIN 21 LANDOLT und JAHN 31	20·5	THWING 37 ($\nu = 10^6$)	12·3	DRUDE 42 (15°) ($\nu = 4·10^8$)
Isopropylalkohol	26	LÖWE 45	19·82	THWING 37 ($\nu = 10^6$)	15·4	DRUDE 42 ($\nu = 4·10^8$)
Butylalkohol	19·2	LÖWE 45	—	—	7·6	DRUDE 42 ($\nu = 4·10^8$)

(Fortsetzung.)

Name der Substanz	ε für ν < 10^5	Beobachter	ε für ν = 10^6—10^7	Beobachter	ε für ν = 10^7—10^9	Beobachter
Butylalkohol sek.	15·5	LÖWE 45	—	—	11·4	DRUDE 42
Butylalkohol tert.	11·4	LÖWE 45	—	—	6·5	DRUDE 42
Isobutylalkohol	18·61	LANDOLT und JAHN 31	—	—	6·1	DRUDE 42 (18°)
	18·9	TURNER 50 (18°)				
Amylalkohol	15	COHN und ARONS 13	14·62	THWING 37 (ν = 10^6)	10·8	DRUDE 42 (ν = 1·5 × 10^8)
	15·9	TERESCHIN 21			5·51	DRUDE 42 (ν = 4·10^8)
	15·8	SMALE 32				
	15·571	RATZ 41				
	15·95	NERNST 36				
	16·67	LANDOLT und JAHN 31				
Allylalkohol			21·60	THWING 37 (ν = 10^6)	20·6	DRUDE 42 (21°)
Heptylalkohol	6·56	LÖWE 45			4·1	DRUDE 42
Benzylalkohol	16·3	LÖWE 45			10·6	DRUDE 42

D. Äther und Fettsäureester.

Name der Substanz	ε für ν < 10^5	Beobachter	ε für ν = ca. 10^6	Beobachter	ε für ν = 4·10^8	Beobachter
Äther	4·75 bis 4·95	HOPKINSON 3	4·27	THWING 37	4·36	DRUDE 42 (18°)
	4·373	DONLE 4				
	4·567	QUINCKE 8				
	3·960	G. WEBER 9				
	4·52	NERNST 36 (18°)				
	4·3150	RATZ 41 (15°)				
	4·367	TURNER 50 (18°)				
Amyläther					2·93	DRUDE 42 (21°)
Methylformiat	9·9	TERESCHIN 21 (13·5°)			8·87	DRUDE 42 (19°)
Äthylformiat	9·1	TERESCHIN 21 (14°)			8·27	DRUDE 42 (39°)
	9·102	LANDOLT und JAHN 31 (8·1°)				
Propylformiat	9·011	LANDOLT und JAHN 31 (0°)			7·72	DRUDE 42 (19°)
Isobutylformiat	8·4	TERESCHIN 21 (13·5°)			6·41	DRUDE 42 (19°)
	7·280	LANDOLT und JAHN 31 (22·9°)				
Amylformiat	7·7	TERESCHIN 21 (15°)			5·61	DRUDE 42 (19°)
Methylacetat	6·84	LÖWE 45 (20°)			7·03	DRUDE 42 (20°)
	7·7	TERESCHIN 21 (14°)				
	7·08	STIESSBERGER[1] 26°				
	8·016	LANDOLT und JAHN 21 (0°)				
Äthylacetat	6·5	TERESCHIN 21 (14°)			5·85	DRUDE 42 (20°)
	6·11	LÖWE 45 (20°)				
	6·12	STIESSBERGER 20°				
	6·16	LINEBARGER 38 (20°)				

[1] Die Beobachtungen von STIESSBERGER sind von K. F. LÖWE (40) angegeben.

(Fortsetzung.)

Beobachter	ε für ν < 10⁵	Beobachter	ε für ν = 4·10⁸	Beobachter
Äthylacetat . .	6·738	LANDOLT und JAHN 31 (0°)		
Propylacetat .	6·3 5·73 6·639	TERESCHIN 21 (13°) LÖWE 45 (20°) LANDOLT und JAHN 31	5·65	DRUDE 42 (20°)
Isobutylacetat .	5·8 5·26 5·681	TERESCHIN 21 (14·5°) LINEBARGER 38 (20°) LANDOLT und JAHN 31 (23·7°)	5·65	DRUDE 42 (20°)
Butylacetat . .	5·01	LINEBARGER 38 (20°)	5·00	DRUDE 42 (20°)
Amylacetat . .	5·2 4·81 5·069	TERESCHIN 21 (14·5°) LINEBARGER 38 (20°) LANDOLT und JAHN 31 (23·7°)	4·79	DRUDE 42 (20°)
Phenylacetat .	5·23	LINEBARGER 38 (20°)	5·29	DRUDE 42 (20°)
Äthylpropionat	6·0 5·64 5·58	TERESCHIN 21 (14°) LINEBARGER 38 (20°) STIESSBERGER 20°	5·68	DRUDE 42 (20°)
Äthylbutyrat .	5·3 5·08 5·00	TERESCHIN 21 (14) LINEBARGER 38 (20) STIESSBERGER 20°	5·12	DRUDE 42 (20°)
Äthylvalerat .	4·9 4·71 4·65	TERESCHIN 21 (14°) LINEBARGER 38 (20°) STIESSBERGER 20°	4·70	DRUDE 42 (20°)

E. Benzoësäureester.

Name der Substanz	ε für ν < 10⁶	Beobachter	ε für ν = 4·10⁸	Beobachter
Melhylbenzoat . .	7·2 6·58	TERESCHIN 21 (13°) LÖWE 45 (18°)	6·62	DRUDE 42 (18°)
Äthylbenzoat . .	6·5 6·63 4·85	TERESCHIN 21 (13·5) LÖWE 45 (18°) LINEBARGER 38 (20°)	6·04	DRUDE 42 (18°)
Isobutylbenzoat. .	6·0 5·39	TERESCHIN 21 (14°) LÖWE 45 (18°)		
Amylbenzoat . .	6·0 5·03	TERESCHIN 21 (14°) LÖWE 45 (19°)	4·99	DRUDE 42 (19°)

F. Aldehyde, Ketone.

Flüssigkeit	ε für ν < 10⁵	Beobachter	ε für ν = ca. 10⁶	Beobachter	ε für ν = 4·10⁸	Beobachter
Acetophenon . .	18·6	TURNER 50 (20°)	16·24	THWING 37	15·6	DRUDE 42 (21°)
Aldehyd	—	—	18·55	„	21·1	„
Salizylaldehyd . .	—	—	19·21	„	17·9	„ (17°)
Propylaldehyd . .	—	—	14·41	„	18·5	„ (17°)
Benzaldehyd . .	—	—	14·48	„	16·9	„ (22°)
Valeraldehyd . .	—	—	11·76	„	10·1	„ (17°)

(Fortsetzung.)

Flüssigkeit	ε für ν = ca. 10^6	Beobachter	ε für ν = $4 \cdot 10^8$	Beobachter
Kuminaldehyd	10·68	Thwing 37	—	—
Chloral	5·47	„	6·67	Drude 42 (20°)
Aceton	21·85	„	20·7	Drude 42 (17°)
Methyläthylketon	18·44	„	17·8	„
Diäthylketon	—	—	17·0	„
Acetylchlorid	25·30	„	15·4	Drude 42 (18°)
Methylpropylketon	16·75	„	15·1	Drude 42 (17°)
Methylbutylketon, tertiär	—	—	12·2	„
Dipropylketon	12·44	„	12·6	„
Methylhexylketon	10·42	„	10·5	„
Äthylphenylketon	—	—	15·5	„

G. Halogen- und Schwefelverbindungen.

Name der Substanz	ε für ν < 10^5	Beobachter	ε für ν = 10^6	Beobachter	ε für ν = $4 \cdot 10^8$	Beobachter
Schwefelkohlenstoff	2·61	Hopkinson 2	2·50	Thwing 37	2·64	Drude 42
	2·739	Quincke 8	2·58	Erskine 44		
	2·628	„ 8				
	2·149	G. Weber 9			2·68	Mazotto 34
	1·81	Gordon 1				
	1·997	Wüllner 5				
	2·63	Franke 17				
	2·5984	Ratz 41				
Chloroform	5·14	Nernst 36	3·95	Thwing 37	4·95	Drude 42 (17°)
	4·8004	Ratz 41				
	5·2	Turner 50 (18°)				
Bromoform	4·51	Turner 50 (20·7°)	7·42	Thwing 37	4·43	Drude 42 (17°)
Tetrachlorkohlenstoff	2·2	Tereschin 21	—	—	2·18	„
	2·246	Turner 50 (18°)				
Äthyljodid	—	—	—	—	7·88	Drude 42 (18°)
Äthylbromid	9·7	Turner 50 (18°)	—	—	8·90	„
Methyljodid	7·1	„ 50 (20·4°)	—	—	—	—
Methylenjodid	5·5	„ 50 (19°)	—	—	—	—
Acetylchlorid	—	—	25·3	Thwing 37	15·4	Drude 42 (18°)
Chloral	—	—	5·47	„	6·67	Drude 42 (20°)
Chloralhydrat	—	—	—	—	13	Drude 42 (65°)
„ fest	—	—	—	—	3·3	Drude 42 (19°)
Äthylenchlorid	11·315	Landolt und Jahn 31 (0°)	—	—	—	—
Äthylidenchlorid	10·861	Landolt und Jahn 31 (0°)	—	—	—	—
Äthylenbromid	4·865	Turner 50 (18°)	—	—	—	—

H. Stickstoffverbindungen.

Substanz	ν < 10^5	Beobachter	ν = ca. 10^6	Beobachter	ν = $4 \cdot 10^8$	Beobachter
Anilin	7·5	Tereschin 21			7·15	Drude 42
	7·13	Nernst 36				
	7·22	Ratz 41				
	7·316	Turner 50 (18°)				
	7·5	Smale 32				

(Fortsetzung.)

Substanz	$\nu < 10^5$	Beobachter	ν = ca. 10^6	Beobachter	$\nu = 4 \cdot 10^8$	Beobachter
Benzonitril . .	—	—	—	—	26·0	Drude 42
					26·2	Schlundt 51
Benzylcyanid .	—	—	—	—	15·0	Drude 42
					14·9	Schlundt 51
Nitrobenzol . .	37·4	Löwe 45	32·19	Thwing 37	34·0	Drude 42
	36·45	Turner 50 (18°)				
Nitromethan .	—	—	56·56	„	—	—
Orthonitrotoluol	27·71	Turner 50 (18°)	26·58	„	—	—
Äthylnitrat . .	—	—	17·72	„	19·6	Drude 42
Cyanwasserstoff	—	—	—	—	95	Schlundt 51
Acetonitril . .	—	—	—	—	36·4	„
Propionitril . .	—	—	—	—	26·5	„
Butyronitril . .	—	—	—	—	20·3	„
Isopropylcyanid	—	—	—	—	20·4	„
Valeronitril . .	—	—	—	—	17·4	„
Isobutylcyanid .	—	—	—	—	17·95	„
Kapronitril . .	—	—	—	—	15·5	„
Orthotolunitril .	—	—	—	—	18·4	„
Pyridin . . .	—	—	—	—	12·4	„
Chinolin . . .	—	—	—	—	8·8	„

I. Aromatische Körper.

Substanz	ε für $\nu < 10^5$	Beobachter	ε für $\nu = 10^8$	Beobachter	ε für $\nu = 10^9$—10^{11}	Beobachter
Benzol . .	2·198	Silow 7	2·262	Drude 42	3·4	V. v. Lang 48
	2·314	Quincke 8		($\nu = 4 \cdot 10^8$)		($\nu = 3 \cdot 5 \cdot 10^9$)
	2·207	G. Weber 9	2·27	Erskine 44	3·83	Marx 46
	2·38	Clark 10				($\nu = 7 \cdot 5 \times 10^9$)
	2·218	Tomaszewski 11	2·425	Marx 46	3·18	Lampa 43
	2·43	Winkelmann 3		($\nu = 5 \cdot 66 \times 10^8$)		($\nu = 37 \cdot 5 \times 10^9$)
	1·948	Donle 4	2·572	Marx 46	3·10	Lampa 43
	2·38	Hopkinson 2		($\nu = 8 \cdot 22 \times 10^8$)		($\nu = 50 \cdot 10^9$)
	2·336	Palaz 22			3·04	Lampa 43
	2·2921	Negreano 23				($\nu = 75 \cdot 10^9$)
	2·45	Rosa 28				
	2·11	Stankewitsch 29				
	2·3	Smale 32				
	2·235	Pérot 35				
	2·2582	Ratz 41				
	2·251	Nernst 36				
	2·20	Landolt und Jahn 31				
	2·288	Turner 50 (18°)				
	ε für $\nu < 10^5$		ε für ν = ca. 10^6		ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	
Toluol . . .	2·303	Tomaszewski 11	2·37	Thwing 37	2·31	Drude 42 (19°)
	2·42	Hopkinson 2			2·38	Erskine 44
	2·365	Palaz 22				
	2·242	Negreano 23				
	2·304	Werner 27				
	2·37	Landolt und Jahn 31				
	2·355	Nernst 36				
	2·3444	Ratz 41				
			ε für $\nu = 5 \cdot 10^7$			
Orthoxylol .	2·369	Cohn u. Arons 12	2·25	Arons und Rubens 25	2·57	Drude 42
	2·39	Hopkinson 2				

(Fortsetzung.)

Substanz	ε für $\nu < 10^6$	Beobachter	ε für $\nu = 10^9 - 10^{11}$	Beobachter
Orthoxylol	2·375	Cohn u. Arons 13		
	2·35	Tereschin 21		
	2·2679	Negreano 23		
	2·35	Arons u. Rubens 25		
	2·256	Werner 27		
	2·57	Nernst 36 (17°)		
	2·58	Landolt u. Jahn 31		
Paraxylol	2·383	Tomaszewski 11	2·20	Drude 42 (17°)
	2·25	Nernst 36 (17°)		
	2·23	Landolt u. Jahn 31		
Metaxylol	2·3781	Negreano 23	2·37	Drude 42 (17°)
	2·37	Nernst 36		
	2·345	Landolt u. Jahn 31		
	2·376	Turner 50 (18°)		
Äthylbenzol	2·41	Landolt u. Jahn 31	—	—
	2·424	Nernst 36		
Propylbenzol	2·35	Landolt u. Jahn 31	—	—
	2·380	Nernst 36		
Isopropylbenzol (Kumol) .	2·442	Tomaszewski 11	2·42	Drude 42
	2·25	Hopkinson 2		
	2·37	Landolt u. Jahn 31		
	2·369	Nernst 36		
Isobutylbenzol	2·34	Landolt u. Jahn 31	—	—
	2·347	Nernst 36		
Mesitylen	2·300	Landolt u. Jahn 31	—	—
Pseudokumol	2·4310	Negreano 23	—	—
	2·40	Landolt u. Jahn 31	—	—
	2·415	Nernst 36		
Cymol	2·23	Landolt u. Jahn 31	2·23	Erskine 44
	2·4706	Negreano 23		
	2·249	Nernst 36		

K. Säuren.

Name	ε für $\nu < 10^5$	Beobachter	ε für $\nu =$ ca. 10^6	Beobachter	ε für $\nu = 1{\cdot}5 \times 10^8$	ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	Beobachter
Ameisensäure . .	—	—	62	Thwing 37	—	57·0	Drude 42 (20°)
„ fest .	—	—	—	—	—	19·6	„
Essigsäure . . .	9·7	Franke 17	—	—	7·07 Drude 37	6·46	„
„ fest . .	—	—	—	—	—	4·1	„
Propionsäure . .	—	—	5·5	Thwing 37	—	3·15	Drude 42 (17°)
Buttersäure, norm.	3·0	Franke 17	3·16	„	—	2·85	Drude 42 (20°)
	3·0	Tereschin 21					
Isobuttersäure . .	—	—	—	—	—	2·60	Drude 42 (20°)
Valeriansäure, norm.	—	—	3·06	Thwing 37	—	2·64	„
Isovaleriansäure .	—	—	—	—	—	2·74	„
Milchsäure . . .	23	Löwe 45	20·90	Thwing 37	—	19·2	Drude 42 (19°)
Weinsäure . . .	—	—	35·90	„	—	—	—

L. Weitere organische Flüssigkeiten.

Flüssigkeit	ε für $\nu < 10^6$	Beobachter	ε für ν = ca. 10^6	Beobachter	ε für $\nu = 4 \cdot 10^0$	Beobachter
Cyanessigester	23	Löwe 45	—	—	26·7	Drude 42
Kreosol	10·3	„	11·75	Thwing 37	6	„
Benzaldoxim	3·75	„	—	—	3·34	„
Benzoylessigester	12·4	„	—	—	14·3	„
Oxymethylenacetessigester	7·92	„	—	—	7·6	„
Karvenon	18·81	„	—	—	18·0	„
Benzoylacetessigester	11·45	„	—	—	8·4	„
Acetonoxaläthylester	16	„	—	—	16·4	„
Salizylsäureäthylester	8·39	„	—	—	8·2	„
Zimtsäureester	6·45	„	—	—	5·26	„
Benzalmalonsäureester	7·35	„	—	—	4·3	„
Akonitsäureester	6·29	„	—	—	5·65	„
Phenol	—	—	—	—	9	„
„ fest	—	—	—	—	4·3	„
Monobromnaphtalin	—	—	—	—	4·72	„
α-Bromnaphtalin	5·17	Turner 50 (19°)	—	—	—	—
Phenylessigester	—	—	—	—	5·29	Drude 42
Phenylessigsäure	—	—	—	—	4·0—3·2	„
Phenylacetaldehyd	—	—	—	—	4·78	„
Phenylhydrazin	7·15	Turner 50 (23°)	—	—	—	—
Lävulinsäureester	—	—	—	—	11·9	Drude 42
Phtalid	—	—	—	—	36	„
„ fest	—	—	—	—	4	„
Furfurol	—	—	—	—	39·4	„
Diphenylmethan	—	—	—	—	2·6	„
„ fest	—	—	—	—	2·7	„
Kohlensäureester	—	—	—	—	3·15	„
Acetal	—	—	—	—	3·59	„
Oxalsäuredimethylester	—	—	—	—	9·2	„
„ fest	—	—	—	—	3·1	„
Oxalsäurediäthylester	—	—	—	—	8·08	„
Acetessigester	—	—	—	—	15·7	„
Malonsäureester	—	—	—	—	7·70	„
Oxalessigester	—	—	—	—	6·0	„
Oxalpropionsäureester	—	—	—	—	8·9	„
Inaktiver Äpfelsäureester	—	—	—	—	10·0	„
Oxymethylenphenylessigester	—	—	—	—	4·9	„
Formylphenylessigester	—	—	—	—	3·0	„
Oxymethylenmalonester	—	—	—	—	6·50	„
Oxymethylenbenzylcyanid	—	—	—	—	5	„
„ fest	—	—	—	—	6	„
Oxymethylenkampfer	—	—	—	—	12·4	„
„ fest	—	—	—	—	5·1	„
Pulegon	—	—	—	—	9·50	„
Bihydrokarvon	—	—	—	—	8·58	„
Terpineol	—	—	—	—	2·75	„
Safrol	—	—	—	—	3·06	„
Isosafrol	—	—	—	—	3·33	„
Quinolin	8·9	Turner 50 (20°)	—	—	—	—
Thiophen	2·76	„	—	—	—	—
Dibenzoylmethan	—	—	—	—	10·6	Drude 42
„ fest	—	—	—	—	3·6	„
„ (nicht acid)	—	—	—	—	7·6	„
„ fest	—	—	—	—	3·6	„
Acetylaceton	—	—	—	—	26·0	„
Benzoylaceton	—	—	—	—	15·4	„
„ fest	—	—	—	—	2·8	„
Acetonoxalmethylester	—	—	—	—	15·4	„
„ fest	—	—	—	—	2·3	„
Acetophenonoxaläthylester	—	—	—	—	7·9	„
„ fest	—	—	—	—	3·3	„

(Fortsetzung.)

Flüssigkeit	ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	Beobachter
Acetophenonoxalmethylester . .	12·8	Drude 42
„ fest .	2·8	„
Salizylsäuremethylester	·8·8	„
Äthyläthersalizylsäureäthylester .	7·6	„
Methylsäuresalizylsäuremethylester	7·7	„
Succinylobernsteinsäureester . .	8·0	„
„ fest .	2·5	„
Hagemannsche Ester	17·6	„
	10·4	„
Äthenyltrikarbonsäureester . . .	6·45	„
Isakonitsäureester	7·1—4·8	„
Isallylentetrakarbonsäureester . .	5·1	„
Dikarboxylglutarsäureester . . .	6·2	„
Äthyldikarboxyl	4·7	„
Dimethyldikarboxyl	4·1	„
Benzyläthyldikarboxyl	5·8	„
Dibenzyldikarboxyl	2·7	„
Dikarboxylglutakonsäureester . .	6·8	„
Äthyldikarboxyl	4·3	„

M. Wasser.

ε für $\nu < 10^5$		ε für $\nu = 20—25 \cdot 10^6$		ε für $\nu = 50 \cdot 10^6$		ε für $\nu = 1 \cdot 5 \times 10^8$	
76	Cohn und Arons 13	79·4	Cohn und Zeemann 19	80·82	Cole 20	80·6	Drude 42
						81	Ellinger 18
80	Cohn 14	75·5	Thwing 37				
83·7	Tereschin 21						
80·8	Heerwagen 16						
81·8	Franke 17						
75·8	Rosa 28						
80	Nernst 36						
81·90	Ratz 41						
81·07	Turner 50 (18°)						
80	Smale 32						

ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$		ε für $\nu = 5 \cdot 71 \times 10^8$		ε für $\nu = 6 \cdot 33 \times 10^6$		ε für $\nu = 8 \cdot 22 \times 10^8$	
81·67	Drude 42	83·73	Marx 46	83·60	Drude 42	82·5	Marx 46

ε für $\nu = 60 \cdot 10^8$		ε für $\nu = 93 \cdot 75 \times 10^8$		ε für $\nu = 375 \cdot 10^8$		ε für $\nu = 500 \cdot 10^8$		ε für $\nu = 750 \cdot 10^8$	
71·44	Cole 20	85·00	Marx 46	80·45	Lampa 43	88·45	Lampa 43	90·23	Lampa 43

O. Wasserstoffsuperoxyd.

ν = ca. 10^6	$\varepsilon = 92 \cdot 8$	Calvert 47

N. Glyzerin.

ε für ν = ca. 10^6		ε für $\nu = 1 \cdot 5 \times 10^8$		ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	
56·20	Thwing 37	39·1	Drude 42	16·5	Drude 42

ε für $\nu = 3 \cdot 75 \times 10^{10}$		ε für $\nu = 5 \cdot 10^{10}$		ε für $\nu = 7 \cdot 5 \times 10^{10}$	
3·4	Lampa 43	3·1	Lampa 43	2·62	Lampa 43

P. Verflüssigte Gase.

Substanz		ε für $\nu < 10^5$	Beobachter	ε für $\nu = 4 \cdot 10^8$	Beobachter
Kohlensäure .	0° C.	1·584	LINDE 52	< 2·2 bei $t = 14°$	COOLIDGE 54
Stickoxydul .	„	1·606	„	—	
	—	1·933	HASENÖHRL 56	—	
Chlor . . .	0° C.	1·970	LINDE 52	1·88 bei $t = 14°$	COOLIDGE 54
Schweflige Säure	23° C.	14·8	„	13·75 bei $t = 17·5°$	„
Ammoniak .	—	—	—	16·2 bei $t = 14°$ 22 bei $t = -39°$	„ GOODWIN und THOMPSON 55
Flüssige Luft	—	1·495	DEWAR u. FLEMING 53		
Sauerstoff . .	—	1·465	HASENÖHRL 56		

IX. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Gasen.

FARADAY und nach ihm andere hatten vergeblich gesucht, irgend welche Verschiedenheiten in bezug auf das dielektrische Verhalten zwischen Luft und andern Gasen zu finden (s. o. p. 98).[1] Dies gelang erst BOLTZMANN[2] durch eine sehr verfeinerte Meßmethode. Er konstruierte einen Kondensator, von dem die untere Platte auf Schellackfüßen auf einer andern Platte ruhte, die selbst wieder auf einer andern stand, während die obere an Schellackstäbchen an einer von zwei darüber stehenden Platten befestigt war. Der ganze Kondensator stand in einem Messingblechgehäuse. Die oberen und unteren Platten über und unter den Kondensatorplatten dienten zum Schutz gegen Wärmeänderungen, durch welche die Kondensatorplatten hätten verbogen werden können. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: Zuerst wurde die Kondensatorplatte zur Erde abgeleitet und die Kollektorplatte in Luft (Dielektrizitätskonstante ε_1) mit einem Pol deiner Kette von 300 Daniells verbunden. Sie hat dann das Potential V. Dann wird ein anderes Gas eingeführt mit der Dielektrizitätskonstante ε_2. Dann ist das Potential auf der Kollektorplatte $V\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$. Verbindet man die Kollektorplatte nun wieder mit der Batterie und die Kondensatorplatte mit einem Elektrometer, so muß zur ersten Elektrizität zuströmen, von der zweiten durch das Elektrometer abströmen und zwar so viel, daß das Potential von $V\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$ auf V wächst, sodaß also der Ausschlag α des Elektrometers proportional ist:

$$V\left(1 - \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right) .$$

Untersucht man noch, wie groß der Ausschlag α_1 des Elektrometers ist, der einem bestimmten Potential entspricht, so hat man dadurch auch $\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}$.

Es ergaben sich die Dielektrizitätskonstanten eines jeden Gases wachsend mit wachsendem Druck und zwar war $\varepsilon - 1$ dem Druck proportional. Setzt man daher die Dielektrizitätskonstante für das Vakuum gleich 1, so sind für die folgenden Gase bei normalem Druck und normaler Temperatur folgendes die

[1] Über die Gase als Dielektrika s. E. BOUTY, C. R. **129.** 204. 1899. **131.** 443. 1900. Rapports Congrès intern. de phys. **2.** 341. 1900. — [2] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **69.** 795. 1874; POGG. Ann. **155.** 407. 1873.

Werte von ε, denen zugleich die Größe $\sqrt{\varepsilon}$ und die Brechungsindizes beigesetzt sind, um die Vergleichung mit MAXWELLS Gesetz zu ermöglichen.

	ε	$\sqrt{\varepsilon}$	n
Luft	1·000590	1·000295	1·000294
Kohlensäure	1·000946	1·000473	1·000449
Wasserstoff	1·000264	1·000132	1·000138
Kohlenoxyd	1·000690	1·000345	1·000346
Stickoxydul	1·000994	1·000497	1·000503
Ölbildendes Gas	1·001312	1·000656	1·000678
Sumpfgas	1·000944	1·000472	1·000443

Das MAXWELLsche Gesetz zeigt sich also hierbei ausgezeichnet bestätigt.

Weitere Versuche darüber sind von AYRTON und PERRY[1] angestellt. Sie benutzten zwei Kondensatoren, von denen der eine ständig mit Luft gefüllt war, während der andere mit Luft oder andern Gasen gefüllt werden konnte Es sei C die Kapazität des ersten Kondensators, C_1 die des zweiten. Eine Kette von 87 Daniells lud mit dem einen Pol den Kondensator I zum Potential V, den Kondensator II zum Potential $-V$. Es waren dann auf der Kollektorplatte die Elektrizitätsmengen VC und $-VC_1$ enthalten. Dann wurden die Kollektorplatten durch ein Quadrantelektrometer unter sich verbunden. Der Ausschlag des Elektrometers war dann proportional

$$V(C - C_1) \quad .$$

Ebenso wurde der Ausschlag des Elektrometers gemessen, wenn beide Kollektorplatten gleichnamiges Potential v hatten und mit dem Elektrometer verbunden wurden. Der Ausschlag war proportional

$$v(C + C_1) \quad .$$

Das Verhältnis $\frac{v}{V}$ wurde besonders bestimmt, und die Konstante des Elektrometers gemessen. Daraus ergab sich dann $\frac{C}{C_1}$. So konnten die Kapazitäten der Kondensatoren verglichen werden, wenn in dem einen statt der Luft andere Gase vorhanden waren. Es ergaben sich folgende Dielektrizitätskonstanten ε, bezogen auf den leeren Raum gleich 1.

	ε	$\sqrt{\varepsilon}$
Luft	1·0015	1·00075
Wasserstoff	1·0013	1·00065
Kohlensäure	1·0023	1·00115
Schweflige Säure	1·0052	1·00260
Kohlenoxyd	1·0019	1·00090

Die Zahlen sind also viel größer, als die von BOLTZMANN, aber auch wohl um ebensoviel unrichtiger und stimmen nicht mit MAXWELLS Gesetz überein.

Eine dritte Bestimmung der Dielektrizitätskonstante der Gase wurde von KLEMENCIC[2] ausgeführt. Er wendete statt der elektrometrischen die galvanometrische Methode der Kapazitätsbestimmung an, indem er einen Kondensator, der mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnte, durch eine Batterie 64 mal in der Sekunde lud und durch ein Galvanometer entlud; der Kondensator bestand aus 30 (später 32) kreisförmigen, vernickelten Messingplatten, welche auf

[1] W. E. AYRTON u. PERRY, Asiatic Soc. of Japan Apr. 18. 1877, s. GORDON, Electricity **1**. 130. 1879. — [2] I. KLEMENCIC, Wien. Ber. (2) **91**. 1. 1885.

einem Teller übereinandergelagert und durch kleine Hartgummischeiben getrennt waren. Über das Nähere der Beobachtungsmethode sei auf die Abhandlung verwiesen. Die Resultate stimmen, soweit sie sich auf dieselben Gase beziehen, mit denen von BOLTZMANN überein, wie sich aus nachstehender Tabelle ergibt. Für die Dämpfe gilt danach das MAXWELLsche Gesetz nicht, wohl aber für Gase.

LEBEDEW[1] untersuchte sehr sorgfältig die Dielektrizitätskonstanten einer Reihe von Dämpfen. Seine Methode war die oben (p. 74) angegebene der WHEATSTONEschen Brücke. Der Dampfkondensator war zylinderförmig. Er und der Luftkondensator hatten gleiche Temperatur. Die direkt erhaltenen Werte für die Dielektrizitätskonstanten wurden für 760 mm Druck umgerechnet, indem für Luft bei 0^0 der Wert von BOLTZMANN und KLEMENCIC 1·00059 zu Grunde gelegt wurde und da die Werte $\varepsilon - 1$ der Dichte des Gases proportional sind, für Luft bei andern Temperaturen die Werte genommen wurden: bei 100^0 $\varepsilon = 1 \cdot 00043$, bei 126^0 $\varepsilon = 1 \cdot 00040$. Dadurch wurden die Resultate auf 760 mm und den leeren Raum für 100^0 bezw. 126^0 reduziert. Untersucht wurden Benzol, Toluol, Äthyläther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Methylformiat, Äthylformiat, Methylacetat, Äthylpropionat. Die Resultate sind in der untenstehenden Tabelle angegeben.

In jüngster Zeit hat BÄDEKER[2] eine Reihe von Dämpfen nach der Methode von NERNST und mit dessen Apparat untersucht und insbesondere die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur bestimmt, Die Größe $\varepsilon - 1$, welche, wie oben erwähnt, sich dem Drucke proportional ändert, sollte sich, wie man nach der MOSOTTI-CLAUSIUSschen Formel (s. u.) vermuten konnte, mit der Temperatur so ändern, daß sie der Größe $1 + \alpha t$ umgekehrt proportional wäre, wo α der Ausdehnungskoëffizient des betreffenden Dampfes ist. Das ist nun nach BÄDEKER für die Dämpfe durchaus nicht der Fall, vielmehr ist die Abhängigkeit von der Temperatur, außer für Schwefelkohlenstoff, eine ganz andere, die von ihm für die einzelnen Substanzen in einem Intervall von ca. 100 bezw. 50 Graden empirisch dargestellt wurde. Bezeichnet man die Größe $\varepsilon - 1$ mit k, immer bezogen auf Atmosphärendruck, so ergaben sich folgende Werte:

Schwefelkohlenstoff $k = \frac{0 \cdot 00323}{1 + 0 \cdot 00366\, t}$

Schwefligsäureanhydrid $k = 9 \cdot 93 . 10^{-3}[1 - 6 \cdot 23 . 10^{-3} t + 1 \cdot 87 . 10^{-5} t^2]$,

Ammoniakgas $k = 7 \cdot 18 . 10^{-3}[1 - 7 \cdot 60 . 10^{-3}(t - 20) + 3 \cdot 61 . 10^{-5}(t - 20)^2]$,

Wasserdampf $k = 0 \cdot 00705[1 - 0 \cdot 02(t - 145)]$,

Chlorwasserstoffgas $k = 0 \cdot 0026$ (bei ca. 100^0),

Methylalkohol $k = 6 \cdot 00 . 10^{-3}[1 - 0 \cdot 775 . 10^{-2}(t - 110) + 0 \cdot 58 . 10^{-4}(t - 110)^2]$

Äthylalkohol $k = 6 \cdot 47 . 10^{-3}[1 - 0 \cdot 847 . 10^{-2}(t - 110) + 0 \cdot 738 . 10^{-4}(t - 110)^2]$.

Bei Stickstoffperoxyd sind die Resultate unregelmäßig, zwischen $42 \cdot 5^0$ und $92 \cdot 1^0$ variiert ε zwischen 1·00229 und 1·00128.

Tabelle der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen
(bezogen auf Vakuum gleich 1).

Gas	ε nach BOLTZMANN	ε nach AYRTON u. PERRY	ε nach KLEMENCIC	n^2 (n-Brechungsindex)
Luft	1·000590	1·001500	1·000586	1·0005854
Wasserstoff	1·000264	1·001300	1·000264	1·0002774
Kohlensäure	1·000946	1·002300	1·000984	1·0009088
Kohlenoxyd	1·000690	1·001900	1·000694	1·0006700
Stickoxydul	1·000994	—	1·001158	1·001032

[1] P. LEBEDEW, WIED. Ann. **44**. 288. 1891. — [2] K. BÄDEKER, Ztschr. f. phys. Chem. **36**. 305. 1901.

(Fortsetzung.)

Gas	ε nach BOLTZMANN	ε nach AYRTON u. PERRY	ε nach KLEMENCIC	n^2 (n-Brechungsindex)
Ölbildendes Gas	1·001312	—	1·001458	1·001440
Sumpfgas	1·000944	—	1·000952	1·000884
Schwefelkohlenstoffdampf . .	—	—	1·00290	1·002956
Schweflige Säure	—	1·005200	1·00954	1·001407
Ätherdampf	—	—	1·00754	1·003074
Chloräthyldampf	—	—	1·01552	1·002358
Bromäthyldampf	—	—	1·01546	1·002436

Gas	ε nach LEBEDEW	Temperatur	ε nach BÄDEKER	Temperatur
Benzol	1·0027	100°	—	—
Toluol	1·0043	126°	—	—
Äthyläther	1·0045	100°	—	—
Methylalkohol	1·0057	100°	1·006	110°
Äthylalkohol	1·0065	100°	1·00647	110°
Methylformiat	1·0069	100°	—	—
Äthylformiat	1·0083	100°	—	—
Methylacetat	1·0073	100°	—	—
Äthylpropionat	1·0140	121°	—	—
Schwefligsäureanhydrid . . .	—	—	1·00993	0°
Ammoniakgas	—	—	1·00718	20°
Wasserdampf	—	—	1·00705	145°
Chlorwasserstoffgas	—	—	1·0026	100°
Schwefelkohlenstoff	—	—	1·00323	0°

X. Die Mosotti-Clausiussche Beziehung.

Aus der oben p. 79 ff. angeführten MOSOTTIschen Theorie der Dielektrika, welche nach dem Vorgang von POISSONS Theorie des induzierten Magnetismus gebildet ist, hat zuerst CLAUSIUS[1] einen interessanten Schluß gezogen. Nach seiner Annahme beruht das dielektrische Verhalten der Körper darauf, daß in ihnen eine große Anzahl von leitenden Molekülen eingelagert sind. Unter der Annahme, daß diese Moleküle kugelförmig sind, ergibt sich, daß die Dielektrizitätskonstante ε in einer einfachen Beziehung steht zu der relativen Raumerfüllung g der leitenden Moleküle, d. h. zu dem Verhältnis des Volumens, das die leitenden Moleküle einnehmen zum ganzen Volumen des Körpers. Es ist also g das Volumen der leitenden Moleküle pro Volumeneinheit des dielektrischen Körpers und seine Theorie liefert die Beziehung

$$\varepsilon = \frac{1 + 2g}{1 - g} ,$$

oder

$$g = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} .$$

Diese Beziehung wurde in ähnlicher Weise von POINCARÉ[2] abgeleitet.

Wenn die Dichtigkeit des Körpers mit d bezeichnet wird, so folgt

$$\frac{d}{g} = d\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} .$$

[1] R. CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie **2.** 94. 1874. — [2] H. POINCARÉ, Electricité et optique **1.** 81. 1890; s. auch G. ADLER, Wien. Ber. **99.** (IIa) 1044. 1890.

Da nun $\frac{d}{g}$ gleich dem Verhältnis der Masse der Substanz pro Volumeneinheit zu dem von den leitenden Molekülen eingenommenen Raum ist, so kann man vielleicht $\frac{d}{g}$ als eine Konstante C des Körpers ansehen, die sich bei Temperatur- und Druckänderungen nicht ändert. Es wäre dann

$$d\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1}=C \quad .$$

Für Lichtwellen ($\varepsilon = n^2$) ergibt sich daraus, durch den reziproken Wert

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}=C' \quad ,$$

die Beziehung, welche von Lorenz[1] und Lorentz[2] aufgestellt wurde.

Die Beziehung für die Dielektrizitätskonstanten

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d}=\text{const.}$$

läßt sich auf verschiedenfache Weise prüfen.[3]

1. Bei Gasen, bei denen ε wenig von 1 abweicht, ist

$$\varepsilon - 1 = \text{const. } d \quad .$$

Bei konstanter Temperatur ist daher $\varepsilon - 1$ dem Druck proportional, was von Boltzmann[4] gefunden wurde.

2. Da sich die Dichtigkeit mit der Temperatur ändert, so muß $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ sich in derselben Weise ändern, es muß also

$$\varepsilon=\frac{C+2d}{C-d}$$

sein. Aus den Versuchen von Palaz,[5] Fuchs,[6] Rosa[7] findet Lebedew gute Übereinstimmung dieser Formel mit den Beobachtungen, dagegen ergeben sich nach Bädeker[8] für die meisten Dämpfe ganz wesentliche Abweichungen.

3. Ist ε und d für den flüssigen Zustand bekannt, so ergibt sich ε' für den gasförmigen Zustand bei der Dichte d', aus

$$\frac{\varepsilon'-1}{d'}=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{1}{d} \quad .$$

Die Formel gibt wenigstens die Reihenfolge der Substanzen für die ε' richtig wieder (nach Lebedew).[9]

4. Die Brauchbarkeit der Formel ist aber doch eine sehr geringe. Für Wasser bei verschiedenen Temperaturen ist die Formel

$$d\frac{\varepsilon+2}{\varepsilon-1}=D$$

nicht anwendbar.[10]

Ebenso ist die Änderung der Dielektrizitätskonstante des Wassers und Alkohols durch Druck (zwischen 1 und 500 Atmosphären) so gering[11] (kaum 1 %), daß die Mosotti-Clausiussche Formel dabei vollständig die Gültigkeit verliert. Für

[1] R. Lorenz, Wied. Ann. **11.** 77. 1880; **20.** 19. 1883. — [2] H. A. Lorentz, Wied. Ann. **9.** 642. 1880. — [3] P. Lebedew, Wied. Ann. **44.** 304. 1891. — [4] L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) **69.** 812. 1874. — [5] A. Palaz, Journ. de phys. (2) **5.** 370. 1885. — [6] P. Fuchs, Wien. Ber. (2) **98.** 1240. 1889. — [7] A. Rosa, Phil. Mag. (5) **31.** 188. 1891. — [8] K. Bädeker, Ztschr. f. phys. Chemie **36.** 305. 1901. — [9] S. auch gewisse Betrachtungen von R. Lang, Wied. Ann. **56.** 534. 1895. J. Königsberger, Drudes Ann. **5.** 113. 1901. — [10] F. Heerwagen, Wied. Ann. **49.** 276. 1893. — [11] 3 W. C. Röntgen, Wied. Ann. **52.** 593. 1894.

Kohlensäure, schweflige Säure, Stickoxydul, Chlor im verflüssigten und gasförmigen Zustand[1] ist sie ebensowenig anwendbar.

Aus seinen ausführlichen Versuchen über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Druck und Temperatur schließt auch RATZ,[2] daß die Formel unbrauchbar sei. Dagegen glaubt HASENÖHRL[3] doch eine gute Darstellung der Beobachtungen durch sie erreichen zu können.

Im ganzen kann man wohl sagen, daß in vielen Fällen die MOSOTTI-CLAUSIUSsche Formel eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit gibt, feine Unterschiede aber nicht darstellt.[4]

5. Dagegen zeigte sich die MOSOTTIsche Formel sehr geeignet, die Dielektrizitätskonstante einer Emulsion darzustellen,[5] welche aus leitendem Wasser in einer isolierenden Mischung von Benzol und Chloroform vom spez. Gewicht 1 bestand.

6. PAGLIANI[6] findet, daß statt der CLAUSIUSschen Formel besser die eine der beiden Formeln

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\frac{N}{u} = \text{konst.} \quad \text{oder} \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{N}{m}} = \text{konst.}$$

die Beobachtungen darstellt, wo N die Atomzahl im Molekül, m = Molekulargewicht, u = Molekularvolumen ist.

XI. Elektrizitätsleitung in dielektrischen Körpern.

Nur sehr wenige Substanzen (vielleicht gar keine) isolieren die Elektrizität vollkommen. Von festen Körpern ist nur der Schwefel als ein unter allen Umständen ziemlich vollkommener Isolator bekannt. Es findet vielmehr in allen Körpern, auch den sogenannten Isolatoren, eine Leitung der Elektrizität statt, es lassen sich die Widerstände, welche sie einem Strom entgegenstellen, messen. Die Dielektrika nehmen also durch eine einwirkende elektrische Kraft einerseits einen dielektrischen Polarisationszustand an, andererseits leiten sie die Elektrizität nach dem OHMschen Gesetz. Nach MAXWELL[7] superponieren sich die beiden Vorgänge einfach in einem Dielektrikum. Ist ε die Dielektrizitätskonstante, r der spezifische Widerstand pro Volumeneinheit der Substanz, ϱ die Dichtigkeit der Elektrizität in einem Punkte und V das Potential in diesem Punkt, so ist

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\varepsilon\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\varepsilon\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\varepsilon\frac{\partial V}{\partial z}\right) + 4\pi\varrho = 0$$

und

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial z}\right) - \frac{\partial\varrho}{\partial t} = 0 \quad .$$

Wenn ε und r, beide konstant sind, so werden diese Gleichungen

$$\Delta V = -\frac{4\pi\varrho}{\varepsilon} = r\frac{d\varrho}{dt} \quad ,$$

woraus

$$\varrho = C e^{-\frac{4\pi}{\varepsilon r}t}$$

[1] F. LINDE, WIED. Ann. 56. 546. 1895. — [2] F. RATZ, Ztschr. f. phys. Chemie 19. 86. 1891. — [3] O. HASENÖHRL, Wien. Ber. 105. 460. 1896. Dagegen T. ZITKOWSKI, Beibl. 25. 964. 1901. — [4] s. BATSCHINSKY, Ztschr. f. phys. Chemie 38. 119. 1901. — [5] R. MILLIKAN, WIED. Ann. 61. 377. 1897; s. ähnliche Versuche über Mischungen von Paraffin und Eisen, V. BOCCARA und M. PANDOLFI, Nuov. Cim. (4) 9. 254. 1899, über Mischungen von Kupfer und Paraffin F. BEAULARD, C. R. 119. 268. 1894; 129. 149. 1899, über Mischungen von Quecksilber und Fett (Quecksilbersalbe) F. HLAWATI, Wien. Ber. 110. (IIa.) 454. 1901. — [6] S. PAGLIANI, Acc. dei Lincei 2. 48. 1893; Beibl. 17. 1080. 1893. — [7] J. C. MAXWELL, Treatise 1. 468; deutsche Ausgabe.

folgt. Setzt man

$$\frac{4\pi}{\varepsilon r} = \frac{1}{T} \quad ,$$

so ist

$$\varrho = Ce^{-\frac{t}{T}} \quad .$$

Die Dichtigkeit der Elektrizität, also auch die Ladung eines solchen Körpers, nimmt mit wachsender Zeit ab mit einer Geschwindigkeit, welche nur von T, d. h. von ε und r, also von der Natur der Substanz abhängt. Daraus kann man die Vorgänge in einem Kondensator ableiten, welcher ein unvollkommen dielektrisches Zwischenmedium enthält. Die Zeit T bezeichnet man als Relaxationszeit.

Es sei $\varkappa$ die Kapazität eines Kondensators, R sein Widerstand (nach dem Ohmschen Gesetz) und E die Potentialdifferenz seiner Platten. Es ist dann $\varkappa E$ die Elektnizitätsmenge auf der Platte mit höherem Potential. Der Strom, der nach dem Ohmschen Gesetz den Kondensator durchfließt, hat die Stärke $\frac{E}{R}$.

Wenn man diesen Kondensator mit den beiden Polen einer Batterie von der elektromotorischen Kraft E_0 verbindet und wenn man mit dQ eine Elektrizitätsmenge bezeichnet, also mit $\frac{dQ}{dt}$ die in der Zeiteinheit durch die ganze Leitung hindurchgehende Elektrizitätsmenge, d. h. die Stromstärke, so ist einerseits

$$\frac{dQ}{dt} = \varkappa \frac{dE}{dt} + \frac{E}{R} \quad ,$$

andererseits, wenn r_1 den Widerstand der Batterie bedeutet

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{E_0 - E}{r_1} \quad ,$$

woraus sich ergibt

$$\frac{E_0 - E}{r_1} = \frac{E}{R} + \varkappa \frac{dE}{dt} \quad .$$

Durch Integration ergibt sich die Potentialdifferenz der Belegungen des Kondensators E_1 zur Zeit t_1 nach Beginn der Ladung

$$E_1 = E_0 \frac{R}{R + r_1}\left(1 - e^{-\frac{t_1}{T_1}}\right) \quad ,$$

wobei

$$T_1 = \frac{\varkappa R r_1}{R + r_1}$$

ist. Diese Gleichung stellt das Anwachsen der Ladung auf dem Kondensator dar.

Unterbricht man nun zur Zeit t_1 den Strom und läßt den Kondensator eine Zeit t_2 hindurch unverbunden, so ist nach dieser Zeit

$$E_2 = E_1 e^{-\frac{t_2}{T_2}} \quad ,$$

wo

$$T_2 = \varkappa R \quad .$$

Nach dieser Zeit verbinde man die beiden Platten des Kondensators durch einen Draht vom Widerstand r_3 miteinander. Dann entladet sich der Kondensator und wenn dies eine Zeit, t_3, lang gedauert hat, so ist

$$E_3 = E_2 e^{-\frac{t_3}{T_3}} \quad ,$$

wo

$$T_3 = \frac{\varkappa R r_3}{R + r_3}$$

ist. Die während der Zeit t_3 durch den Draht r_3 (event. also auch durch ein Galvanometer) hindurchgehende Elektrizitätsmenge Q_3 ist demnach

$$Q_3 = E_0 \frac{\varkappa R^2}{(R+r_1)(R+r_3)} \left(1 - e^{-\frac{t_1}{T_1}}\right) e^{-\frac{t_2}{T_2}} \left(1 - e^{-\frac{t_3}{T_3}}\right) \quad .$$

Wenn man t_1 und t_3 so groß wählt, daß der Kondensator sich vollständig laden und entladen kann, so ist

$$Q_3 = E_0 \frac{\varkappa R^2}{(R+r_1)(R+r_3)} e^{-\frac{t_2}{\varkappa R}} \quad .$$

Diese Formel ist aber nur gültig für einen homogenen Körper, für einen Kondensator, dessen Zwischenschicht aus einem einzigen Stoffe besteht.

Ist das Dielektrikum aber zusammengesetzt, besteht es aus mehreren verschiedenen Körpern, deren Dielektrizitätskonstante und spezifischer Widerstand verschieden sind, so werden der Vorgang und die Gleichung anders. Nimmt man an, daß der Körper aus Schichten von verschiedener Substanz zusammengesetzt sei und sind r_i und ε_i die spezifischen Widerstände und Dielektrizitätskonstanten für die i^{te} Schicht, ist ferner a_i die Dicke der i^{ten} Schicht und bezeichnet u die gesamte Stromstärke (teils durch Leitung, teils durch Veränderung der Polarisation im Dielektrikum), und ist endlich E die Potentialdifferenz der Platten des Kondensators, so ist, wenn unter X_i die elektrische Kraft in der i^{ten} Schicht verstanden wird

$$u = \sum_{i=1}^{i=n} a_i \left(\frac{X_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{4\pi} d \frac{d X_i}{d t}\right)$$

und

$$E = \sum a_i X_i \quad .$$

Aus der näheren Untersuchung dieser Gleichungen findet MAXWELL (l. c.) folgende Sätze:

1. Bei einer momentanen Ladung des Kondensators ist dessen Kapazität so groß, als ob die Medien gar nicht leiteten. Man erhält dann nur die Wirkung der dielektrischen Polarisation.

Daraus folgt, daß die Dielektrizitätskonstanten von unvollkommen isolierenden Medien erhalten werden können, wenn man eine momentane Ladung (oder rasch alternierende Ladungen) anwendet.

2. Wenn der Kondensator durch einen lange dauernden Strom geladen war und dann plötzlich seine Enden durch einen Draht von geringem Widerstand verbunden werden, so fließt durch diesen Draht eine bestimmte Elektrizitätsmenge, die sich berechnen läßt. Wird aber nach dieser Entladung der Kondensator wieder isoliert, so erhalten die Belegungen wieder eine Potentialdifferenz, können also nach einiger Zeit wieder entladen werden. Diese dann zur Entladung kommende Elektrizitätsmenge ist der sogenannte Rückstand (s. unten Abschnitt XII).

Es ergibt sich zugleich, daß der Rückstand dasselbe Zeichen hat, wie die erste Entladung.

Wenn eine von den Schichten des Dielektrikums vollkommen isoliert, so bleibt der Rückstand unbegrenzt lange Zeit im Kondensator. Ist das nicht der Fall, so verschwindet er allmählich.

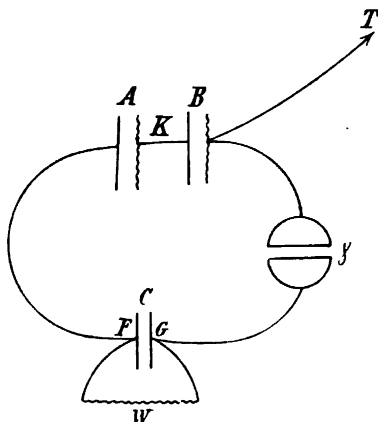
Die oben abgeleiteten Gleichungen für ein homogenes Dielektrikum, welches nicht vollständig isoliert, basieren, wie erwähnt, auf der Annahme, daß dielektrische Polarisation und elektrische Leitung zwei Vorgänge sind, die sich einfach superponieren. Ist das der Fall und gelten die obigen Gleichungen, so kann man

durch Beobachtung des Ladungs- und Entladungsvorganges sowohl die Dielektrizitätskonstante ε, wie auch den spezifischen Widerstand r eines Dielektrikums messen. Letzterer muß sich dann ebenso groß ergeben, wie er durch galvanische Methoden gefunden wird.

Derartige Versuche haben COHN und ARONS[1] angestellt.

Man kann nach der MAXWELLschen Annahme jedes unvollkommene Dielektrikum durch zwei nebeneinandergeschaltete Körper ersetzen, von denen der eine denselben Widerstand aber keine Kapazität, der andere dieselbe Kapazität aber unendlichen Widerstand hat, und durch Nebenschaltung eines Widerstandes oder eines Kondensators kann man beide Größen unabhängig ändern.

Die Versuche wurden so angestellt (Fig. 34): Von einer Kette K (mit der elektromotorischen Kraft E) mit den Polen A und B, wird B zur Erde abgeleitet und A mit einem System S verbunden, welches aus einem Widerstand W mit (verschwindender Kapazität) und einem Kondensator von der Kapazität C (Widerstand ∞) besteht — beide parallel geschaltet. — F und G seien die Platten des Kondensators. Von G aus geht die Leitung zu dem einen Quadrantenpaar eines Quadrantelektrometers. Das andere ist dauernd mit B und mit der Erde verbunden. Es wird B mit G zuerst durch einen Kurzschluß verbunden. In einem bestimmten Moment $t = 0$ wird der Kurzschluß aufgehoben. Dann ladet sich das Elektrometer. Nach einer kurzen Zeit τ wird das Elektrometer wieder abgetrennt und sein Potential gemessen.



Figur 34.

Zu einer bestimmten Zeit sei ω das Potential auf G und den entsprechenden Quadranten. Es sei V das Potential der Elektrometernadel. Dann ist die Ladung des Quadrantenpaars bei G (wenn γ und C die Kapazitäten des Elektrometers bezw. des Kondensators und $\varkappa$ und k Induktionskoeffizienten bedeuten)

$$e_1 = \gamma\,\omega - \varkappa V \quad .$$

Die Ladung des Kondensators bei C ist

$$e_2 = C\omega - kE \quad .$$

Besteht der Kondensator aus parallelen Belegungen, oder wird die innere Belegung ganz von der äußeren umhüllt — wie es bei den Versuchen tatsächlich der Fall war —, so ist

$$e_2 = C(\omega - E)$$

und C ist der Dielektrizitätskonstante ε proportional.

Zur Zeit t ist nun die gesamte Änderung der Elektrizitätsmenge auf G und seinem Quadrantenpaar pro Zeiteinheit, gleich der variablen Stromstärke, die durch das System geht, also

$$\frac{E-\omega}{W} = \frac{\partial}{\partial t}(e_1 + e_2) = (\gamma + C)\frac{d\omega}{dt} \quad .$$

Zur Zeit $t = 0$ ist $\omega = 0$, also

$$\omega = E\left[1 - e^{-\frac{t}{(C+\gamma)W}}\right] \quad ,$$

[1] E. COHN u. L. ARONS, WIED. Ann. **28**. 454. 1886; **33**. 32. 1858.

oder

$$(C + \gamma) W = \frac{t}{\log \frac{E}{E - \omega}} \quad .$$

Das System S kann nun bestehen aus

a) Der Flüssigkeit allein, dann sei $C = c_f$ und $W = w$, die sich bis auf die Größen ε (Dielektrizitätskonstante) und λ (Leitungsfähigkeit) aus der Form berechnen lassen.

b) Flüssigkeit und nebengeschaltetem Luftkondensator c_1, dann ist

$$C = c_f + c_1 \qquad W = w \quad .$$

c) Flüssigkeit + einem Widerstand r parallel geschaltet, dann ist

$$C = c_f \qquad W = \frac{w\,r}{w + r} \quad .$$

d) Flüssigkeit + Luftkodensator + r

$$C = c_f + c_1 \qquad W = \frac{w\,r}{w + r} \quad .$$

e) Luftkondensator + r

$$C = c_1 \qquad W = r \quad .$$

f) Widerstand allein

$$C = 0 \qquad W = r \quad .$$

Alle diese Gleichungen müssen sich durch dieselben Werte von c_f und w befriedigen lassen und w läßt sich auch durch die gewöhnlichen Widerstandsmethoden ermitteln.

Untersucht wurden:

Mischung von Anilin und Benzol, reines Xylol, Mischungen von Anilin und Xylol, Mischung von Kanadabalsam und Benzol, reines Rizinusöl.

Es ergab sich, daß sich die Beobachtungen sämtlich durch die MAXWELLsche Formel darstellen lassen.

Aus den Beobachtungen der Mischungen von Xylol und Anilin konnte geschlossen werden, daß, während das Leitungsvermögen auf das Zehntausendfache wächst, die Dielektrizitätskonstante nur um ca. $^1/_3$ ihres Betrages zunimmt. Leitungsvermögen und Dielektrizitätskonstante einer Substanz sind also unabhängig voneinander.[1]

Indes ist diese Behauptung, welche aussagt, daß die Dielektrizitätskonstante ε und die Leitungsfähigkeit λ zwei voneinander ganz unabhängige Konstanten sind, doch nur in gewissem Sinne richtig.

Die Dielektrizitätskonstante ε entspricht in elektrischer Beziehung dem Brechungsexponenten n der Substanz für die optischen Vorgänge. Die Leitungsfähigkeit λ einer Substanz für Elektrizität bewirkt, daß elektromagnetische Energie, die der Substanz zugeführt wird, nicht oder nicht ganz als solche bestehen bleibt, sondern daß sie in jedem Moment in bestimmtem Betrage in eine andere Energieform, nämlich in Wärme umgesetzt werden. In optischer Beziehung entspricht diesem Vorgang die Absorption des Lichtes durch die Substanzen. Der optische Absorptionskoeffizient bestimmt diese Umwandlung der Lichtenergie in Wärmeenergie. Was also in optischer Beziehung Brechungsexponent und Absorptionskoeffizient für einen Körper sind, das sind für denselben Körper in elektrischer Beziehung Dielektrizitätskonstante und elektrische Leitungsfähigkeit. Nun wird

[1] S. auch R. COLLEY, WIED. Ann. **15**. 94. 1882. E. BOUTY, C. R. **114**. 533 u. 1421. 1892; Ann. Chim. Phys. (6) **27**. 62. 1892. E. COHN, C. R. **115**. 472. 802. 1892. E. BOUTY, ibid. 554. 804. 1892. Dagegen J. H. POYNTING, Proc. Birmingham Phil. Soc. (1) **4**. 68. 1890.

in optischer Beziehung die Dispersion des Brechungsexponenten, oder die Veränderung des Brechungsexponenten mit der Wellenlänge durch die Absorption bestimmt. Es muß also auch die Dielektrizitätskonstante, die ja selbst von der Wellenlänge abhängig ist, bestimmt sein durch die Leitungsfähigkeit der Substanz. Dielektrizitätskonstante und elektrische Leitungsfähigkeit können, wie GRAETZ und FOMM es aussprachen,[1] nicht vollständig voneinander unabhängige Größen sein, sondern müssen in ähnlicher Weise durch die Konstitution des Körpers zusammenhängen, wie in der Optik absorbierende Körper, die Brechung und die Absorption.

DRUDE[2] behauptet zwar, daß diese Absorptionen zu unterscheiden wären vor der Absorption der Energie stationärer elektrischer Ströme, d. h. den durch die gewöhnliche elektrische Leitungsfähigkeit bedingten Erscheinungen, doch scheint es, daß dieser Unterschied kein prinzipieller, sondern nur ein durch die Periode der Bewegungen hervorgerufener sei. Bei der experimentellen Untersuchung dieser Verhältnisse hat DRUDE tatsächlich Hand in Hand gehend mit anormalen Dispersionen auch anormale Absorptionen gefunden (s. Elektrische Wellen).

Die oben angeführten weiteren Formeln von MAXWELL über den Ladungs- und Entladungsvorgang in einem geschichteten Dielektrikum, welcher zugleich Leitungsfähigkeit besitzt, lassen sich, wie es scheint, anwenden auf Beobachtungen von WÜLLNER.[3] WÜLLNER elektrisierte eine Metallplatte, die senkrecht über einem Dielektrikum, aber weit von ihm sich befand, und maß ihr Potential V an einem Elektrometer. Dann senkte er die Metallplatte bis nahe über das Dielektrikum (ohne es zu berühren) und maß wieder das Potential. Dies war kleiner, $V_1 = V(1 - \alpha)$. Dieses Potential V_1 erreichte erst allmählich einen Grenzwert, α nimmt also mit der Zeit ab und dieser zeitliche Verlauf wurde beobachtet. Es wurden sowohl feste wie flüssige Dielektrika untersucht. Bei isolierenden Flüssigkeiten bekam α sofort einen Wert α_0, der durch Interpolation gefunden wurde. Die Abnahme des Potentials auf $V_0 = V(1 - \alpha_0)$ rührt von der dielektrischen Polarisation her und die Dielektrizitätskonstanten der Substanz sind den Werten $\frac{1}{1 - \alpha_0}$ proportional. Danach sind die oben p. 101 und 119 angeführten Bestimmungen berechnet.

Der übrige Verlauf der Kurve, welche α als Funktion der Zeit darstellt, rührt von Leitung durch das Dielektrikum und auch von Leitung über seine Oberfläche her und läßt sich wenigstens zum Teil aus den Formeln von MAXWELL berechnen.[4]

Rotationen von Körpern in dielektrischen Flüssigkeiten im konstanten elektrischen Felde.

Von QUINCKE[5] wurde eine auffallende Erscheinung entdeckt, welche, wie sich allmählich herausstellte, mit der Leitung der dielektrischen Körper in engem Zusammenhang steht. Er brachte nämlich zwischen zwei Kondensatorplatten, die auf Spannungen bis zu 3000 Volt geladen waren, Kugeln aus isolierenden festen Substanzen hinein, die an Fäden aufgehängt waren. Es zeigte sich, daß diese Kugeln in dem elektrischen Felde zu rotieren anfingen und so lange dauernd in demselben Sinne rotierten, bis durch die Torsion des Fadens eine Umkehrung der Drehungsrichtungen veranlaßt wurde. Die Kugeln (auch Platten und Stäbchen) bestanden aus Crownglas, Fintglas, Quarz, Kalkspat, Aragonit, Topas, Glimmer, Turmalin, Schwefel und Schellack. Die untersuchten Flüssigkeiten, in

---

[1] L. GRAETZ und L. FOMM, Münch. Ber., Heft 2, 1894; WIED. Ann. **54**. 640. 1895. — [2] P. DRUDE, WIED. Ann. **55**. 354. 1895. — [3] A. WÜLLNER, Ber. d. Münch. Ak. 1873; WIED. Ann. **1**. 247. 1874; **32**. 19. 1887. — [4] L. ARONS, WIED. Ann. **45**. 304. 1888. Über langsame Polarisierbarkeit der Dielektrika s. a. LOMBARDI, Mem. Acc. di Torino (2). **44**. 70. 1894. — [5] G. QUINCKE, WIED. Ann. **59**. 476. 1896.

denen die Rotationen vor sich gingen, waren Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Steinöl, Rapsöl und Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl.

Da zu diesen Rotationen Energie verbraucht wird, und diese nur aus der Stromquelle, welche den Kondensator ladet, entnommen sein kann, so müssen diese Rotationen mit der elektrischen Leitungsfähigkeit der betreffenden Flüssigkeiten in Zusammenhang stehen, obwohl diese Leitungsfähigkeit eine minimale ist und die Substanzen zum Teil als vorzügliche Isolatoren betrachtet werden. Die Erklärung der Rotationen ist von HEYDWEILLER[1] gegeben worden. Von den elektrisierten Kondensatorplatten geht die gleichnamige Elektrizität durch Leitung (oder Konvektion, wie BOLTZMANN[2] vorzieht, was aber hier wohl auf das Gleiche hinauskommt) auf die nächstgelegenen Teile des aufgehängten Körpers über, und diese gleichnamigen Elektrizitäten stoßen sich ab, wodurch die Kugeln in Rotation kommen. Beim Weiterdrehen kommen die geladenen Hälften der Kugeln auf die entgegengesetzten Seiten, wodurch sie wieder durch Leitung ihre Ladung verlieren und die entgegengesetzten erlangen, so daß die Rotation weiter geht. Der Vorgang ist, worauf GRAETZ (s. unten) aufmerksam machte, also ganz analog dem Vorgang bei der Kraftübertragung durch Influenzmaschinen (o. p. 57). Auch dort wird den beiden Spitzenkämmen von außen Elektrizität, positive und negative, zugeführt; diese strömt auf die drehbare Scheibe über, die gleichnamig geladenen Teile stoßen sich ab und die Platte dreht sich. Kommen die positiv geladenen Teile der Scheibe an den negativen Spitzenkamm, so wird die positive Ladung neutralisiert und negative erzeugt und die Rotation geht weiter. Den Spitzenkämmen entsprechen die Kondensatorplatten mit den dielektrischen Flüssigkeiten, der Scheibe bei der Influenzmaschine entsprechen hier die aufgehängten Kugeln.

E. v. SCHWEIDLER[3] hat diese Erklärung rechnerisch verfolgt. Eine gleichmäßig rotierende Kugel vom Radius R erfährt im konstanten Felde von der elektrostatisch gemessenen Stärke F ein Drehungsmoment D, welches sich ausdrückt durch

$$D = R^3 F^2 \frac{\frac{2}{3} \tau (\lambda_a - \lambda_i)}{1 + (\frac{2}{3} \tau)^2 (2 \lambda_a + \lambda_i)^2} .$$

Darin ist τ die Umlaufszeit, λ_i die Leitungsfähigkeit der Kugel, λ_a die der dielektrischen Flüssigkeit, beide elektrostatisch gemessen. Ist λ_i sehr klein, wie bei den Versuchen gewöhnlich, so hängt das Drehungsmoment direkt von λ_a, der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit ab.

Die Versuche von QUINCKE und die von HEYDWEILLER[4] lassen, da die Kugeln periodische Bewegungen, nicht dauernd Rotationen in demselben Sinne ausführen, eine direkte Prüfung dieser Theorie nicht zu. Deswegen hat GRAETZ[5] die Versuche derart vereinfacht, daß er die Kugeln auf Spitzen aufsitzen ließ, wodurch sie dauernd ohne Umkehr in demselben Sinne rotierten. Es ergab sich daraus eine Methode, die äußerst kleinen Leitungsfähigkeiten der Flüssigkeiten zu messen und insbesondere auch sehr kleine Veränderungen in der Leitfähigkeit festzustellen. Es ließ sich dadurch quantitativ nachweisen, daß die Leitfähigkeit solcher Flüssigkeiten durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vergrößert wird, ein Resultat, welches auf andere Weise nicht sicher gefunden werden konnte[6]. Da auch Luft durch Röntgenstrahlen leitend wird, so gehen die Rotationen auch in bestrahlter Luft vor sich und man kann die Leitungsfähigkeit der Luft dadurch

[1] L. HEYDWEILLER, Verh. phys. Gesellschaft Berlin **16**. 32. 1896. — [2] L. BOLTZMANN, WIED. Ann. **60**. 399. 1897. — [3] E. v. SCHWEIDLER, Wien. Ber. **106**. (IIa) 526. 1897. — [4] L. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **69**. 531. 1899. — [5] L. GRAETZ, DRUDES Ann. **1**. 530. 1900. — [6] O. J. LODGE, Electrician **38**. 161. 1896; J. C. BEATTI und M. SMOLUCHOWSKI DE SMOLAN, Phil. Mag. **43**. 418. 1897.

messen. Diese Rotationen bilden dann eine Erklärung für die Rotationen in den CROOKESschen Röhren.[1] Weiteres darüber in den Aufsätzen über Elektrizitätsleitung.[2]

XII. Rückstand und Hysteresis.

a) Rückstand.

Wenn man einen Kondensator (Akkumulator) mit starrem Dielektrikum zu entladen versucht, indem man seine beiden Belegungen leitend verbindet, so zeigt sich stets, daß diese Entladung keine vollständige ist, daß vielmehr, nach Aufhebung der Schließung, der Akkumulator sich wieder geladen zeigt mit demselben Zeichen wie bisher. Man nennt diese Erscheinung Rückstandsbildung. Sie sieht so aus, als ob in dem Akkumulator (Flasche) trotz der Entladung noch ein Rückstand von Elektrizität geblieben sei, der nachher wieder zum Vorschein kommt. Man stellt sich den Vorgang so vor, daß ein Teil der Elektrizität in das Innere des Isolators eingedrungen sei, der erst nach der Entladung wieder an die Oberfläche kommt. Durch die Verbindung der Belegungen der Flasche gleichen sich ihre Elektrizitäten aus und neutralisieren einen Teil der Ladung des Dielektrikums, während der Rest, der Rückstand dieser Ladung, im Dielektrikum bleibt und durch Influenz dann auf den Belegungen wieder dieselbe Elektrizität erzeugt, wie vorher. R. KOHLRAUSCH[3] untersuchte diese Verhältnisse, indem er eine Flasche plötzlich lud und sofort den Knopf mit einem Sinuselektrometer in Verbindung brachte und die Abnahme des Ausschlags mit der Zeit beobachtete. Indem er den etwaigen Zerstreuungsverlust berücksichtigte, konnte er die Abnahme der disponiblen Ladung mit der Zeit bestimmen, d. h. diejenige Ladung, welche nach der Entladung den Rückstand hervorbringt. So fand er, daß die Rückstände den ursprünglichen Ladungen proportional sind, aber unabhängig von der Art der Entladungen sind.

Die disponible Ladung zu einer Zeit t ist dem Ausschlag des Elektrometers zu dieser Zeit proportional. Sie sei L_t. Wenn der Zerstreuungsverlust berücksichtigt ist, so ist die ursprüngliche Ladung Q zur Zeit t verwendet 1. zur disponiblen Ladung L_t und zweitens für den Rückstand zu dieser Zeit R_t, sodaß

$$Q = L_t + R_t$$

ist. Kennt man L_t als Funktion der Zeit, so kann man R_t daraus berechnen.

Die Ursachen des Eindringens der Elektrizität in das Dielektrikum, der Rückstandsbildung, und des Wiederhervortretens derselben können verschieden sein.[4]

1. Die Dichtigkeit der Elektrizität auf den Belegungen kann bei der Ladung groß genug sein, um einen direkten Übergang durch die schlecht leitende Zwischenschicht zwischen Belegung und Isolator (Luft u. dergl.) zu veranlassen. Nach der Entladung findet dann hauptsächlich durch Influenz die neue Ladung der Belegungen statt.

2. Wenn der Isolator über die Belegungen hinausragt, so kann direkter Übergang der Elektrizität zwischen Metall und Isolator stattfinden.

3. Der Isolator wird dielektrisch polarisiert und zwar nicht auf einmal, sondern allmählich, wodurch zuerst eine scheinbare Abnahme der Ladung entsteht. Bei der Entladung wird die Polarisation des Dielektrikums auch nicht auf einmal

---

[1] L. GRAETZ, DRUDES Ann. **1.** 648. 1900. — [2] Die Beobachtungen von W. DUANE, WIED. Ann. **58.** 517. 1896; W. DUANE u. W. STEWART, WIED. Ann. **61.** 436. 1897 über Rotationen von Isolatoren im magnetischen Feld beruhen vermutlich auf Eisengehalt der Körper, s. H. BENNDORF, WIED. Ann. **65.** 890. 1898; s. a. A. CAMPETTI, Atti R. Acc. di Torino **32.** 52. 1898. — [3] R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **91.** 56. 1854. — [4] G. WIEDEMANN, Elektrizität, 2. Aufl. **2.** 114 ff. 1894.

aufgehoben, sondern allmählich, wodurch eine Zeit lang die Ladung der Belegungen erhalten bleibt.

4. Könnte die freie Elekrizität vom Dielektrikum absorbiert werden, sodaß sie nach außen keine Wirkungen hätte. Bei der Berührung des Dielektrikums mit den unelektrischen Belegungen könnte sie wieder frei werden.

Von diesen Möglichkeiten läßt sich die letzte dadurch widerlegen, daß ein geladener Isolator, der mit einer metallischen, zur Erde abgeleiteten Hülle umgeben ist, nie eine Änderung des Ausschlags eines mit der Hülle verbundenen Elektrometers zeigt, wodurch bewiesen ist, daß keine Elektrizität verschwindet, also keine Absorption stattfindet. Daß tatsächlich die oberflächlichen Ladungen eines Isolators ins Innere dringen, kann man daraus erkennen, daß man zwei und mehr aufeinandei folgende Ladungen von entgegengesetztem Zeichen wieder aus dem Isolator abwechselnd herausbekommen kann.[1]

Von den andern Möglichkeiten ist namentlich die dritte wohl diejenige, welche die Erscheinungen hauptsächlich bedingt[2].

Weitere Versuche von WÜLLNER[3], GAUGAIN[4], HOPKINSON[5], GIESE[6], BOUTY[7], BEDELL und KINSLEY[8], HOPKINSON, WILSON[9] und NACCARI[10] bestimmten den Gang der disponiblen Ladung, bezw. des Rückstandes mit der Zeit. Die Versuche von GIESE wurden so angestellt, daß er eine Leydener Flasche zuerst mit beiden Belegungen zur Erde ableitet, dann zur Zeit $t = 0$ die äußere Belegung mit einem Pol einer konstanten Batterie veiband. In einem bestimmten Moment t_1 wurde dann die innere Belegung und ein mit ihr verbundenes Quadrantelektrometer isoliert, sodaß neue Elektrizität durch das Glas hindurch auf sie überging. Nach einer Zeit τ wurde das Elektrometer von der Belegung gelöst und letztere zur Erde abgeleitet. Dann gibt der Ausschlag des Elektrometers (bis auf Korrektionen) die in der Zeit τ durch das Glas hindurchgegangenen Elektrizitätsmengen. Der Rückstand wird übrigens, wie BEDELL und KINSLEY, ferner HOPKINSON und WILSON sowie NACCARI fanden, mit steigender Temperatur geringer.

Über die näheren Ursachen und den Verlauf dieser Rückstandsbildung sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden.

Nach RIEMANN[11] soll sich der Scheidung der Elektrizitäten in einem Dielektrikum eine Widerstandskraft entgegensetzen, welche die geschiedenen Elektrizitäten wieder zu vereinigen strebt. Danach müßte sich der Verlauf der disponiblen Ladung für einen ebenen Kondensator durch eine Formel darstellen lassen.

$$J = a + b e^{-lt} \sum_{1}^{\infty} e^{h_r^2 m^2 t^2} \quad ,$$

worin die h_r Zahlen, a, b, l, m aber vier Konstanten sind, die sich auf drei zurückführen lassen.

Indes stellt diese Formel nach GIESE (l. c.) den Verlauf der Rückstandsbildung nicht dar.

Wenn man von der Theorie der dielektrischen Erscheinungen ausgeht, welche der POISSONschen Theorie des induzierten Magnetismus nachgebildet ist (s. o.) und die Annahme hinzufügt, daß in einem polarisierten Medium ein Teil der Polarisierung noch bestehen bleibt, wenn die Belegungen entladen sind, so zwar,

---

[1] BELLI, Corso di fisica **3.** 343. 1838. J. HOPKINSON, Phil. Mag. (5) **2.** 314. 1872. — [2] Weitere Literatur: F. LORI, Rend. Acc. Lincei (5) **7.** II. 55. 1898. J. H. POYNTING, Proc. Birmingham Phil. Soc. (2) **6.** 4. 1889. L. HOULLEVIGNE, Journ. de phys. (3) **6.** 113. 120. 253. 1897. — [3] A. WÜLLNER, POGG. Ann. **153.** 22. 1874; WIED. Ann. **1.** 247. 1877; **32.** 19. 1887. — [4] A. GAUGAIN, Ann. Chim. Phys. (4) **2.** 313. 1864. — [5] J. HOPKINSON, Phil. Trans. **167.** 599. 1877. — [6] W. GIESE, WIED. Ann. **9.** 161. 1880. — [7] E. BOUTY, C. R. **110.** 1326. 1890; Ann. Chim. Phys. (6) **27.** 62. 1892. — [8] F. BEDELL und C. KINSLEY, Phys. Review **2.** 170. 1894. — [9] J. HOPKINSON und E. WILSON, Phil. Trans. London **189.** 109. 1893. — — [10] A. NACCARI, Nuov. Cim. (4) **11.** 50. 1900. — [11] B. RIEMANN, Gesammelte math. Abh. 1876. p. 48.

daß die Abnahme der Dichtigkeit proportional der Strömung der Elektrizität ist, so kommt man nach DIETERICI[1] zu derselben Differentialgleichung, wie nach RIEMANN's Hypothese. Aber auch die Messungen des Rückstandes im Paraffin, die DIETERICI ausführte, entsprachen den aus dieser Formel abgeleiteten Gleichungen nicht genügend. Weit allgemeiner hat HOPKINSON[2] angenommen, daß die Rückstandsbildung eine Nachwirkungserscheinung ist,[3] und in ähnlicher Weise wie es BOLTZMANN[4] für die elastische Nachwirkung getan hat, dargestellt werden könne. Die Versuche von HOPKINSON scheinen dieser Hypothese nicht zu widersprechen.[5]

MAXWELL[6] zeigt dagegen (s. o. p. 152), daß Rückstandserscheinungen sich in jedem Körper zeigen müssen, der nicht vollständig homogen ist. Wenn nämlich die Dielektrizitätskonstante an verschiedenen Stellen des Körpers in verschiedenem Verhältnis zur Leitungsfähigkeit steht, was bei unhomogenen Körpern der Fall ist, so zeigen die Köiper Rückstandserscheinungen. MAXWELL selbst ist allerdings nicht der Ansicht, daß sich jede Rückstandsbildung dadurch erklären lasse. Aber es ist jedenfalls danach bei jedem inhomogenen Körper Rückstand zu erwarten.

Einige Bestätigungen für die MAXWELLsche Theorie liegen vor. Zunächst haben ROWLAND und NICHOLS[7] gezeigt, daß in Krystallen, welche ja homogen sind, kein Rückstand auftritt. Sie bewiesen dies an Kalkspatplatten, welche keine Spur von Rückstand zeigten.

HERTZ[8] untersuchte eine homogene Flüssigkeit, Benzin, welche Rückstand zeigte, genauer, fand aber, daß der Rückstand nui auf Verunreinigung des Benzins beruhe und mit diesem verschwinde.

ARONS[9] zeigte weiter, daß auch in vollständig homogenem Paraffin keine Rückstandsbildung auftrete. Der von DIETERICI gefundene Rückstand erkläre sich durch die Herstellung der Paraffintafeln, da bei ihnen die oberflächlichen Schichten durch Öl verunreinigt seien. Dagegen findet allerdings DESSAU[10] bei einem Kondensator aus reiner Palmitinsäure oder aus reinem Paraffin Rückstand schon bei 50 Volt Spannung, wobei große Sorgfalt auf Vermeidung aller fremden Ladungen gelegt wurde.

Um die MAXWELLsche Theorie zu prüfen, untersuchte MURAOKA[11] Paraffinöl, Petroleum, Rizinusöl, Terpentinöl und Xylol und fand bei sorgfältiger Behandlung keinen Rückstand. Schichtete er dagegen je zwei dieser Dielektrika (inklusive Paraffin und Luft) aufeinander, so fand er immer Rückstand, außer wenn die beiden Dielektrika sehr gut isolierten, wie es die Theorie auch verlangt. Rückstand trat auch nicht ein, wenn die beiden Substanzen sich mischten oder lösten. Die MAXWELLsche Theorie gilt also nur für nicht molekulare Inhomogenität, nicht mehr für Lösungen und Mischungen. Auch HESS[12] findet die MAXWELLsche Anschauung bestätigt.

b) Energieverluste in Kondensatoren. Hysteresis.

Wenn man einen Kondensator mit festem oder flüssigem Dielektrikum abwechselnd ladet und entladet oder durch Wechselströme abwechselnd in entgegengesetztem Sinne ladet, so beobachtet man eine Erwärmung des Kondensators und daher einen Verlust an elektromagnetischer Energie. Die Tatsache ist schon

---

[1] C. DIETERICI, WIED. Ann. **25**. 545. 1885. — [2] J. HOPKINSON, Phil. Trans. London **167**. 599. 1877. — [3] L. BOLTZMANN, ROMICH und V. NOWAK, Wien. Ber. (2) **70**. 381. 1874. — [4] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **80**. 275. 1875. — [5] S. a. A. W. ASHTON, Phil. Mag. (6) **2**. 501. 1901. J. BUCHANAN, ibid. (6) **3**. 240. 1902. — [6] J. C. MAXWELL, Treastise **1**. 374 u. ff. — [7] H. A. ROWLAND und E. L. NICHOLS, Phil. Mag. (5) **11**. 414. 1881. — [8] H. HERZZ, WIED. Ann. **20**. 279. 1883. — [9] L. ARONS, WIED. Ann. **35**. 291. 1888. — [10] B. DESSAU, Acc. dei Lincei (5) **2**. 86. 1891; Beibl. **18**. 363. 1894. — [11] H. MURAOKA, WIED. Ann. **40**. 328. 1890. — [12] A. HESS, Journ. de Phys. (3) **2**. 148. 1893.

von SIEMENS[1] beobachtet, dann von BORGMANN[2] und NACCARI und BELLATI[3] untersucht worden.

Die Ursache dieser Erwärmung kann von zweierlei Art sein. Erstens kann sie auf der Leitung des Dielektrikums beruhen; dann wird sie durch die JOULEsche Wärme hervorgebracht und muß dem Quadrat der angewendeten Potentialdifferenz proportional sein. Dies ist die Ansicht von BORGMANN. Zweitens kann sie auf einem Zurückbleiben der dielektrischen Polarisation gegenüber der wechselnden elektromotorischen Kraft beruhen und dann entspricht sie genau der magnetischen Hysteresis und wird auch als dielektrische Hysteresis bezeichnet. NACCARI und BELLATI schlossen aus ihren Versuchen auf Hysteresis. In diesem Falle kann die Erwärmung dem Quadrat der Spannung proportional sein, muß es aber nicht.

a) Direkte Messung der Erwärmung. Versuche von KLEINER[4], FRITZ[5], DÜGGELIN[6] stellten die Erwärmung in verschiedenen Substanzen reduziert auf gleiche Dicke fest. So fand DÜGGELIN die Erwärmung (in willkürlichem Maß) bei vielfach wiederholten Ladungen und Entladungen für

Kolophonium	Paraffin	Glimmer	Glas	Quarz I
0	0	0·834	2·66	3·108

Quarz II	Kautschuk	Kautschuk, roh	Guttapercha
0	4·409	5·1	4·804

Ebonit	Siegellack	Paraffinöl	Vaselinöl	Toluol
4·904	6·741	0	0	0

Benzol	Terpentinöl	Olivenöl	Rizinusöl
0	0·97	1·46	3·74

Der Verfasser hält Hysteresis, nicht JOULEsche Wärme, für die Ursache der Erwärmung.

b) Messung des Arbeitsverlustes bei der alternierenden Ladung von Kondensatoren. STEINMETZ,[7] der bekanntlich für die magnetische Hysteresis die Formel aufgestellt und bestätigt gefunden hat, daß der Energieverlust im Eisen $H = \eta B^{1,6}$ ist, wo B die Zahl der Kraftlinien pro cm², d. h. die Stärke des magnetischen Feldes ist, hat auch die Hysteresisverluste in einem Dielektrikum geprüft. Ein Kondensator von 3 Mikrofarad Kapazität, mit Paraffinpapier als Dielektrikum, wurde durch einen Wechselstrom mit 170 Perioden in der Sekunde geladen und ergab als Energieverlust

$$H = c E^2 \quad ,$$

wo E die elektromotorische Kraft (zwischen 80 und 230 Volt) ist. Das Resultat entspricht also genau dem aus dem JOULEschen Gesetz zu erwartenden, nicht einer Hysteresis.

BENISCHKE[8] findet bei reinem Paraffin mit wechselnder Ladung keine Erwärmung, bei Paraffinpapier wohl eine solche, die dem JOULEschen Gesetz entspricht. Auch er bestreitet daher eigentliche dielektrische Hysteresis. Ebenso bezweifeln PORTER und MORRIS[9], sowie BEAULARD[10] Hysteresis, während EISLER[11] eine solche annimmt.

---

[1] W. SIEMENS, Pogg. Ann. **125**. 137. 1864. — [2] J. BORGMANN, Journ. russ. phys. Ges. (1) **18**. 6. 1886. — [3] A. NACCARI u. F. BELLATI, Atti di Torino, März 1892. — [4] A. KLEINER, Wied. Ann. **50**. 138. 1893. — [5] H. FRITZ, Dissertation, Zürich 1893. — [6] R. DÜGGELIN, Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. Zürich **40**. 121. 1895; Beibl. **20**. 138. 1896. — [7] C. P. STEINMETZ, Electrician **28**. 384. 408. 425. speziell 602. 1892; Elektrot. Ztschr. **22**. 605. 1901. — [8] G. BENISCHKE, Wien. Ber. **102**. (IIa) 1345. 1890. — [9] A. W. PORTER u. D. K. MORRIS, Proc. Roy. Soc. **57**. 469. 1895. — [10] F. BEAULARD, Journ. de Phys. (3) **9**. 422. 1900. — [11] H. EISLER, Ztschr. f. Elektrotechn. Heft 12. 1895.

ROSA und SMITH[1] wenden eine Resonanzmethode zur Messung des Energieverlustes in Kondensatoren an und finden, daß der Verlust stark von der Temperatur abhängt, bei Wachs ein wohlbestimmtes Maximum bei 40^0 hat. Dieselben Resultate haben sie dann[2] noch kalorimetrisch geprüft und bestätigt gefunden. Der Verlust der Paraffinkondensatoren lag zwischen $0 \cdot 78\,^0/_0$ und $1 \cdot 45\,^0/_0$, der von Wachskondensatoren zwischen $4 \cdot 84\,^0/_0$ und $8 \cdot 37\,^0/_0$. Die Verfasser halten Hysteresis für vorliegend.[3]

c) Hysteretische Rotationen. So wie man im magnetischen Gebiet Rotation von Eisen in Drehfeldern infolge des Nachbleibens der Magnetisierung erzielen kann, so hat auch R. ARNO[4] dieselben Erscheinungen für Dielektrika nachgeahmt. Er brachte durch vier Kondensatorplatten, von denen je zwei gegenüberliegende verbunden sind, ein elektrostatisches Drehfeld hervor, indem er sie passend mit einem Induktionsapparat verband. In das Feld wird ein hohler Glimmerzylinder gehängt und dieser rotiert in dem Felde, ebenso ein hohler Ebonitzylinder. Wird der Zylinder durch bifilare Aufhängung ins Gleichgewicht gebracht, so kann man aus den Ablenkungen d auf die von den elektrostatischen Kräften geleistete Arbeit schließen. Es ergibt sich

$$d = 1 \cdot 416 \cdot v^{1.607}$$

wo v die Potentialdifferenz an den Enden des Ruhmkorff ist. Daraus folgt, daß die geleistete Arbeit W

$$W = h \cdot E^{1.6}$$

ist, wo E die elektrische Kraft ist, also ein Gesetz, welches gleich dem von STEINMETZ für magnetische Hysteresis ist. Daher scheint elektrostatische Hysteresis bestätigt. Später fand er für den Exponenten von E Werte zwischen $1 \cdot 6$—$1 \cdot 9$ je nach der Feldstärke. BOREL,[5] der ähnliche Versuche angestellt hat, schiebt dagegen diese Erscheinungen nicht auf Hysteresis, sondern auf äußere und innere Leitung und Ungleichheiten im Dielektrikum. HESS[6] schließt sich ARNO an. THRELFALL[7] verbessert die ARNOsche Anordnung etwas, findet aber auch den Arbeitsverlust

$$W = a\,E^n$$

E = elektrische Kraft, wobei $n = 1 \cdot 5$—$1 \cdot 96$ ist. Also hält er wirklich dielektrische Hysteresis für vorhanden. Bei Wechselzahlen von 1 Million aber und darüber verschwindet der Hysteresiseffekt.

d) Dämpfung von Schwingungen durch Hysteresis. SCHAUFELBERGER[8] untersuchte die Dämpfung der Schwingungen, die Ellipsoide aus den verschiedenen dielektrischen Stoffen in einem Wechselfeld eines Kondensators erlitten. Daraus konnte er den Energieverlust bestimmen und fand, daß derselbe dem Quadrat der Spannung proportional ist. Es zeigte sich, daß in Paraffin ein Energieverlust von $2 \cdot 1\,^0/_0$, dagegen in Ebonit ein solcher von $63 \cdot 5\,^0/_0$ stattfindet.[9]

e) Angebliche Hysteresis in Luft. TROWBRIDGE und SABINE[10] maßen die Oszillationen von Luftkondensatoren nach der FEDDERSENschen Methode

---

[1] E. B. ROSA u. A. W. SMITH, Phys. Review **8.** 1. 1899. — [2] E. B. ROSA u. A. W. SMITH, Phil. Mag. (4) **47.** 222. 1899. — [3] S. a. H. A. ROWLAND u. T. D. PENNIMAN, Beibl. **24.** 502. 1900. — [4] R. ARNO, Acc. dei Lincei (5) **1.** 284. 1892; ibid. **2.** 341. 1893; ibid. **3.** 272. 1894; ibid. **3.** 585. 1894; **3.** II.294. 1894; **5.** 262. 1896; ibid. (5) **8.** II. 167. 1899. — [5] C. BOREL, C. R. **116.** 1192. 1893; Arch. de Genève (3) **30.** 45. 1893; s. auch W. WEILER, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **7.** 1. 1893. — [6] A. HESS, L'éclairage él. **7.** 450. 1896. — [7] R. THRELFALL, Phys. Review **4.** 454; **5.** 21. 65. 1897. — [8] SCHAUFELBERGER, WIED. Ann. **67.** 307. 1899; s. auch **65.** 635. 1898. — [9] S. auch H. F. WEBER, Sitzungsber. Schweiz. Naturf. Ges. 1896: L. LOMBARDI, Estratto dall Elettrisista **5.** Nr. 10. 1896. F. BEAULARD, C. R. **130.** 1182. 1900. P. MERCANTON, Journ. de Phys. (4) **1.** 33. 1902. — [10] J. TROWBRIDGE u. W. C. SABINE, Phil. Mag. (5) **30.** 323. 1890; Phys. Revue **1.** 183. 1892. J. TROWBRIDGE, Rep. Brit. Ass. Leeds 781. 1890.

durch den Drehspiegel, und fanden, daß sie nicht genau gleiche Perioden erhielten, z. B. war die Schwingungszeit in millionstel Sekunden

3·00 3·24 3·38 3·06 3·00 3·11 3·25 2·90

Sie schließen daraus, daß die Luft den Schwingungen nicht sofort folgt, also dielektrische Hysteresis besitzt, was wohl ziemlich unwahrscheinlich ist; man könnte vielleich eher an Temperaturänderungen im Funken, die mit Widerstandsänderungen verknüpft sind, denken.

XIII. Spannungen in Isolatoren. Elektrostriktion.

Die mechanischen Kraftwirkungen, die getrennte elektrisierte Körper aufeinander ausüben, wurden anfangs für reine Fernwirkungen gehalten, wie die Gravitation. Nach FARADAYs Anschauung, die allmählich immer weitere Geltung erlangt, sind jedoch diese Kraftwirkungen durch das Zwischenmedium zwischen den Körpern vermittelt und es müssen in diesem Zwischenmedium Spannungen und Drucke vorhanden sein, welche diese Kraftübertragung ermöglichen.

MAXWELL[1] hat diese Anschauung von FARADAY in mathematische Form gebracht, in welcher er zeigte, wie groß die Drucke sind, die an jedei Stelle des Dielektrikums herrschen.

Es seien E_1 und E_2 die beiden elektiischen Systeme, deren Kraftwirkung aufeinander behandelt werden soll und es seien ϱ_1 und ϱ_2 die Raumdichten der Elektrizität in ihnen.

Das Potential des ganzen Systems E_2 auf eine Einheit der Elektrizität sei Ψ_2, das des ganzen Systems E_1 sei Ψ_1, dann ist

$$\Psi_2 = \iiint \frac{\varrho_2}{r}\, dx_2\, dy_2\, dz_2$$

$$\Psi_1 = \iiint \frac{\varrho_1}{r}\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \quad .$$

Es ist nun die x-Komponente der gesamten Kraft, welche von E_2 auf E_1 im ganzen ausgeübt wird (am Schwerpunkt von E_1 angreifend)

$$A = \iiiiiint \frac{x_1 - x_2}{r^3}\, \varrho_1\, \varrho_2\, dx_1\, dy_1\, dz_1\, dx_2\, dy_2\, dz_2 \quad .$$

Die Grenzen der Integration sind überall $+\infty$ und $-\infty$. Dieser Ausdruck läßt sich umformen, da

$$\Delta\, \Psi_1 = -\, 4\pi\, \varrho_1 \quad ,$$
$$\Delta\, \Psi_2 = -\, 4\pi\, \varrho_2$$

ist, in

$$A = -\, \frac{1}{4\pi} \iiint \frac{\partial\, \Psi_2}{\partial x}\, \Delta\, \Psi_1\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \quad .$$

Es werde nun angenommen, daß eine Fläche S so konstruiert sei, daß sie E_1 gänzlich einschließt und E_2 ausschließt. Wenn wir dann setzen

$$\varrho = \varrho_1 + \varrho_2$$
$$\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 \quad ,$$

so ist innerhalb S

$$\varrho_2 = 0 \qquad \varrho = \varrho_1 \quad ,$$

[1] J. C. MAXWELL, Treatise I Kap. V. Deutsche Ausgabe, 152 ff.; s. auch ADLER, Wien. Ber. (2) 89. 956. 1883. SEYDLER, Rep. der Phys. 20. 338. 1884.

außerhalb S

$$\varrho_1 = 0 \qquad \varrho = \varrho_2 \quad .$$

und es wird die x-Komponente der Kraft

$$A = -\frac{1}{4\pi}\iiint \frac{\partial \Psi}{\partial x} \Delta \Psi \, d x_1 \, d y_1 \, d z_1 \quad .$$

Die Integration ist dann nur auf den von der Fläche S umschlossenen Raum auszudehnen.

Dieses Raumintegral, und die ähnlichen, welche B und C darstellen (die y- und z-Komponenten der Kraft) lassen sich aber nach dem GREENschen Satz in Oberflächenintegrale verwandeln, wobei diese Integrale über die Oberfläche von S ausgedehnt werden.

Durch diese Umformung können A, B, C auf folgende Form gebracht werden, wobei l, m, n die Kosinus der Winkel sind, welche die Normale an einem Punkte von S mit den Achsen bildet.

$$A = \int\int (l p_{xx} + m p_{yx} + n p_{zx}) \, d s$$
$$B = \int\int (l p_{xy} + m p_{yy} + n p_{zy}) \, d s$$
$$C = \int\int (l p_{xz} + m p_{yz} + n p_{zz}) \, d s \quad .$$

Und darin haben die Größen p_{xx} .... folgende Bedeutungen.

$$8\pi p_{xx} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)^2$$

$$8\pi p_{yy} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)^2$$

$$8\pi p_{zz} = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)^2 - \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)^2$$

$$4\pi p_{xy} = 4\pi p_{yx} = \frac{\partial \Psi}{\partial y}\frac{\partial \Psi}{\partial x} \quad ,$$

$$4\pi p_{yz} = 4\pi p_{zy} = \frac{\partial \Psi}{\partial z}\frac{\partial \Psi}{\partial y} \quad ,$$

$$4\pi p_{zx} = 4\pi p_{xz} = \frac{\partial \Psi}{\partial x}\frac{\partial \Psi}{\partial z} \quad .$$

Wenn man diese Gleichungen mit denen der Elastizitätstheorie vergleicht, so sieht man, daß die Kraftwirkungen zwischen zwei elektrisierten Körpern sich auch erklären lassen (aber nicht notwendig müssen) durch elastische Drucke im Innern des Mediums, Drucke, deren Komponenten die Größen $p_{xx}, p_{yy} \ldots p_{yz}$ sind.

Aus der Untersuchung dieser Druckkomponenten findet nun MAXWELL, daß der elastische Zwang an irgend einer Stelle ziemlich spezieller Natur ist.

In derjenigen Richtung nämlich, in welcher eine elektrische Kraft E wirkt, findet eine Spannung p des Dielektrikums statt, deren Größe ist

$$p = \frac{1}{8\pi} \varepsilon E^2 \quad ,$$

wo ε die Dielektrizitätskonstante ist.

In jeder zu dieser Richtung senkrechten Richtung findet ein Druck f von derselben Größe statt, nämlich

$$f = \frac{1}{8\pi} \varepsilon E^2 \quad .$$

Nach diesem Resultat der Theorie bestehen also an den verschiedenen Punkten eines Dielektrikums Spannungen, wie sie von FARADAY[1] supponiert waren.[2]

Wenn aber solche Spannungen bestehen und der Isolator elastisch deformierbar ist, so muß er sich infolge dieser Kräfte deformieren. Es ist also diese Theorie der Druckkräfte in einem Dielektrikum noch so zu vervollständigen, daß auch die elastischen Deformationen in ihm in Rechnung gezogen werden. Dabei ist die Möglichkeit zu beachten, daß die Dielektrizitätskonstante sich selbst infolge der Deformation ändert, wodurch außer den obigen MAXWELLschen Spannungen noch „Spannungen zweiter Art" entstehen können.

Theorien der Elektrostriktion sind von KORTEWEG,[3] BOLTZMANN,[4] v. HELMHOLTZ,[5] LORBERG,[6] KIRCHHOFF,[7] HERTZ[8] und in neuester Zeit von SACERDOTE[9] ausgearbeitet worden. Die Theorien selbst sind in den Originalarbeiten nachzusehen.[10] Es seien nur diejenigen Folgerungen aus den Theorien angeführt, welche für die im folgenden zu beschreibenden Versuche von Wichtigkeit sind.

I. Ein kugelförmiger oder zylindrischer Kondensator (Thermometerkondensator nach QUINCKE, s. u.) werde geladen. Es ändert sich das Volumen und es wird nach der Vergrößerung, t der Volumeneinheit des Hohlraumes gefragt. Bezeichnet

ε die Dielektrizitätskonstante
E den Elastizitätskoeffizienten
σ das Verhältnis der Querkontraktion zur Längendilation
δ die Dicke des Dielektrikums
} für das Dielektrikum,

P das Potential der ganzen freien Elektrizität auf sich selbst,
α und β zwei Konstanten,

so ist nach LORBERG:[11]

1. bei der Kugel

$$\tau = \frac{3}{E}\left[\frac{\varepsilon}{8\pi} - \frac{\beta}{2} + \sigma\left(\frac{\alpha+\beta}{2}\right) + (1+\sigma)\left(\frac{\varepsilon}{8\pi} + \frac{\alpha-\beta}{4}\frac{\delta}{r_1}\right)\right]\frac{P^2}{\delta^2} \quad .$$

r_1 ist der innere Kugelradius.

2. beim Zylinder

$$\tau = \frac{3}{E}\left[\left(1 + \frac{1-2\sigma}{2}h^2\right)\left(\frac{\varepsilon}{8\pi} + \frac{\alpha}{2}\right) - (1-\sigma)\frac{\alpha+\beta}{2} + \tfrac{2}{3}(1+\sigma)\left(\frac{\varepsilon}{8\pi} + \frac{\alpha-\beta}{4}\right)\frac{\delta}{r_1}\right]\frac{P^2}{\delta^2} \quad .$$

Darin ist r_1 der innere Radius des Zylinders, h eine kleine von der Begrenzungsfläche abhängige Konstante.

II. Eine Röhre diene als Kondensator. Wie groß ist die Verlängerung der Längeneinheit der Röhre c?

Nach LORBERG, l. c., ist

$$c = \frac{1}{E}\left[(1+h^2)\left(\frac{\varepsilon}{8\pi} + \frac{\alpha}{2}\right) - (1-\sigma)\frac{\alpha+\beta}{2}\right]\frac{P^2}{\delta^2} \quad .$$

---

[1] M. FARADAY, Experimental Researches Nr. 1297 ff. — [2] Weitere Literatur über diese elektrischen Spannungskomponenten ist folgende: J. DELSAULX, Ann. de la soc. scient. de Bruxelles **12.** 10. 1887; Beibl. **13.** 390. 1889. H. POINCARÉ, C. R. **112.** 555. 1891; Beibl. **15.** 574. 1891. L. DE LA RIVE, Arch. de Gen. (3) **26.** 416. 1891: (3) **27.** 285. 1892; C. R. **113.** 429. 1891; Beibl. **16.** 439. 1892. P. DUHEM, Am. Journ. of. Math. **17.** 117. 1894; Journ. de Phys. (3) **9.** 28. 1900. J. BLONDIN, Lum. él. **52.** 101. 1894. H. HERTZ, Ausbreitung der elektrischen Kraft p. 234. 275. 1892. C. A. MEBIUS, WIED. Ann. **61.** 638. 1897. L. GIUGANINO, Nuov. Cim. (5) **2.** 20. 1901. — [3] F. KORTEWEG, WIED. Ann. **9.** 48. 1880. — [4] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) p. 9. 1880. — [5] H. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **13.** 385. 1881. — [6] H. LORBERG, WIED. Ann. **21.** 300. 1884. — [7] G. KIRCHHOFF, WIED. Ann. **24.** 52. 1885; **25.** 601. 1883. — [8] H. HERTZ, Ausbreitung der elektrischen Kraft p. 275. 1892. — [9] P. SACERDOTE, C. R. **126.** 1019. 1898; **120.** 282. 1899; Journ. de phys. (3) **8.** 457. 1899; (3) **10.** 196. 1901. — [10] Eine ausführliche historisch kritische Übersicht gibt F. POCKELS, GRUNERTS Archiv (2) **12.** 57. 1893. — [11] H. LORBERG, l. c.

III. In einer dielektrischen Flüssigkeit befinden sich zwei Kondensatorplatten. Eine flache Luftblase berührt beide Platten und kommuniziert mit einem Manometer. Bei der Ladung des Kondensators zeigt das Manometer eine Druckveränderung an. Wie groß ist diese? (s. KIRCHHOFF, l. c.) Es sei wieder δ der Abstand der Kondensatorplatte, P die Potentialdifferenz der beiden Platten. Es seien ε_2 und ε_1 die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeit und Luft, dann ist die Druckzunahme

$$\delta p = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{2} \frac{P^2}{\delta^2} \quad .$$

IV. Eine kugelförmige Luftblase in einer dielektrischen Flüssigkeit muß durch Polarisierung der Flüssigkeit ihre Form verändern. Es ergibt sich (KIRCHHOFF, l. c.), daß in Richtung der Kraftlinien eine Dilatation stattfindet und senkrecht zu den Kraftlinien eine halb so große Kontraktion. Die Dilatation hat die Größe

$$u = \frac{R}{3H} \frac{2\pi(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{1 + 4\pi\varepsilon_2} P^2 \quad .$$

Darin ist R der Radius der Kugel, $\frac{H}{2}$ ihre Kapillarkonstante, P die elektrische Kraft, welche auf die Kugel wirkt.

SACERDOTE[1] faßt die theoretischen Untersuchungen über Elektrostriktion in Kondensatoren (kugelförmigen, zylindrischen, ebenen) in folgende Sätze zusammen:

1. Jede Linie senkrecht zu den Kraftlinien erfährt Längenänderungen, die proportional dem Quadrat der Spannung, und umgekehrt proportional der Dicke des Dielektrikums sind.

2. Die Dicke des Dielektrikums ändert sich in der Richtung des Feldes proportional dem Quadrat der Spannung und umgekehrt proportional dieser Dicke.

3. Die Masse des Dielektrikums erfährt eine Volumenänderung, die proportional der Oberfläche des Kondensators, der Dicke des Dielektrikums und dem Quadrat der Spannung ist.

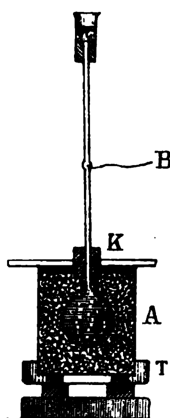
Die Gestalts- und Volumenänderungen von dielektrischen Körpern unter dem Einfluß elektrischer Kräfte faßt man in der Bezeichnung Elektrostriktion zusammen. Nachdem schon früher FONTANA,[2] VOLPICELLI,[3] GOVI[4] gefunden hatten, daß Körper, die als Kondensatoren wirkten, beim Elektrisieren Volumenänderungen zeigten, nahm DUTER[5] diese Versuche wieder auf. Er wendete ein thermometerartiges Gefäß an, füllte die Kugel mit verschiedenen Flüssigkeiten und umgab sie außen mit Stanniol. Beim Elektrisieren sank die Flüssigkeit im Kapillarrohr, das Volumen der Thermometerkugel war also größer geworden. Die Senkung der Flüssigkeit war dem Quadrat der Potentialdifferenz direkt, der Wanddicke der Kugel umgekehrt proportional.

Diese Versuche führte dann QUINCKE[6] in einer ausführlichen Experimentaluntersuchung weiter. Auch er arbeitete mit thermometerähnlichen Gefäßen, die er Thermometerkondensatoren nannte. In einer ersten Arbeit (1880) stellte er die Bedingungen fest, unter welchen aus verschiedenen Substanzen gebildete Leydener Flaschen beim Elektrisieren der Belegungen ihre Dimensionen ändern. Seine Apparate sind durch Figur 35 gekennzeichnet. Die Kugeln mit angeschmolzenen Kapillaren waren mit Flüssigkeit gefüllt und standen in einer Flüssigkeit. Es wurde die Volumenänderung der Kugel durch die Standänderung der Flüssigkeit in den Kapillaren gemessen.

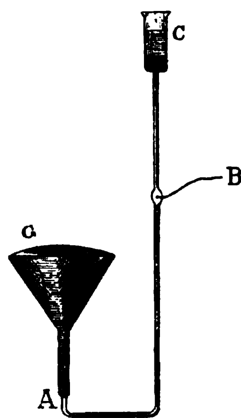
---

[1] P. SACERDOTE, Journ. de phys. (3) **8.** 457. 1899. — [2] FONTANA, Lettre inedite di Volta p. 15. Pesaro 1831. — [3] VOLPICELLI, Arch. de Gen. **32.** 323. 1856. — [4] GOVI, Nuov. Cim. **21.** 18. 1866. — [5] E. DUTER, C. R. **87.** 828. 1878; **88.** 1260. 1879. — [6] G. QUINCKE, WIED. Ann. **10.** 191. 1880.

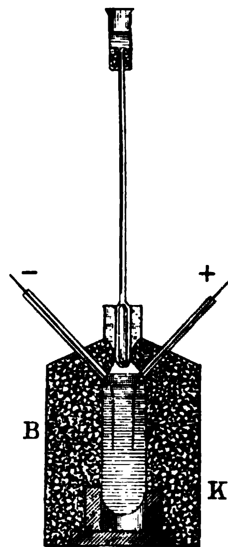
Auch die Volumenänderung von Glimmer wurde gemessen durch einen in Figur 36 abgebildeten Apparat. Die Glimmerplatte *G*, die außen vergoldet war, bildete den Abschluß eines Trichters, der zusammen mit einer Kapillare mit Flüssigkeit gefüllt war. Durch Ladung der Glimmerplatte änderte sich ihr Volumen, was wieder durch die Veränderung des Standes der Wassersäule gemessen wurde.



Figur 35.



Figur 36.



Figur 37.

In einer zweiten Arbeit[1] wurden alle in Betracht kommenden konstanten und variablen Größen bei den Versuchen direkt gemessen, um die beobachteten Volumenänderungen mit den theoretischen Werten derselben vergleichen zu können. Es sollen von den vielen Tabellen nur folgende angeführt werden, um die Größe der Änderungen beurteilen zu können (l. c. p. 577).

Elektrische Volumenänderung von kugelförmigen Thermometerkondensatoren.

	$\frac{\Delta v}{v} \cdot 10^6$. Potentialdifferenz					
Nr.	*c*·3900 Volt	*c*·6900 Volt	*c*·10000 Volt	*c*·13200 Volt	*c*·16200 Volt	*c*·19200 Volt
	Englisches Flintglas.					
30	1·073	7·916	—	—	—	—
18	1·022	3·449	8·198	—	—	—
23	0·794	2·777	6·040	—	—	—
22	0·688	2·116	4·741	—	—	—
17	0·520	1·720	3·720	4·930	9·77	14·74
61	0·251	0·900	1·937	3·222	—	7·021
60	0·077	0·250	0·554	0·963	—	1·996

Ebenso hat QUINCKE die Verlängerung von Glasfäden bestimmt, welche außen und innen versilbert waren. Die Verlängerung wuchs ungefähr proportional dem Quadrat der Potentialdifferenz. Bei vulkanisiertem Kautschuk läßt sich die Verlängerung durch Elektrisieren nach RÖNTGEN[2] sehr leicht zeigen.

[1] G. QUINCKE, WIED. Ann. **19**. 545. 1883. — [2] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **11**. 786. 1880.

Sowie bei festen Körpern wird auch bei Flüssigkeiten das Volumen durch das Elektrisieren geändert. QUINCKE brachte die Flüssigkeiten in ein Gefäß wie Figur 37, welches wie ein Voltameter mit aufgeschliffener Kapillare gebildet war.

Bei den meisten Flüssigkeiten wurde eine Volumenvermehrung, bei einigen (Wasser von 0^0, Rüböl, Mandelöl und Olivenöl) eine Volumenverminderung konstatiert. Die Elektrisierung geschah durch die Entladung einer Leydener Batterie. Die Zahl der Funken in einer Maßflasche ist durch q bezeichnet. Sie gibt ein Maß für die Größe der Potentialdifferenz. Eine Reihe dieser Zahlen ist folgende, wobei die angegebenen Zahlen $\frac{\Delta v}{v} 10^6$ bedeuten. Die Werte beziehen sich auf 0^0.

Name	$q = \pm 20$	$q = \pm 40$	$q = \pm 60$
Schwefelkohlenstoff	5·23	22·43	—
Schwefelkohlenstoff (Kupferelektroden)	0·74	3·00	9·01
Alkohol	6·80	35·50	50·63
„	2·48	13·56	33·47
Steinöl	19·23	—	—
Terpentinöl	1·70	42·45	—
Glyzerin	0·59	3·19	6·76
Wasser (bei 0^0)	− 0·03	− 0·09	− 0·28
Wasser + Spur Salzsäure	− 0·06	− 0·30	− 0·68
Wasser mit 0·124% HCl	− 0·03	− 0·36	− 0·75
Wasser bei 8^0	+ 0·07	0·23	0·61
Wasser + Spur Salzsäure bei $9·8^0$.	0·13	0·42	0·84
Wasser mit 0·124% HC bei $14·2^0$	0·07	0·56	1·35
		$q = \pm 30$	
Rüböl	− 18·24	− 17·33	—
Mandelöl	− 6·85	− 17·94	—
Äther (rein)	− 47·43	—	—

Während die positiven Änderungen des Volumens durch eine Temperaturerhöhung erklärt werden könnten, sind die Volumenverminderungen ein sicheres Zeichen für die direkte Wirkung der Elektrisierung. Indes hat RÖNTGEN[1] diese Verminderung bei den Ölen nicht wieder finden können. QUINCKE[2] hat auch mit einem Apparat nach RÖNTGEN bei Rüböl wieder eine Volumenverminderung gefunden. ODDONE[3] fand nach besonderer Methode keine direkten Volumenänderungen unter dem Einfluß der Elektrizität, sondern hält die Wärme für die Ursache derselben.

D. BOS[4] hat eine ausführliche theoretische Untersuchung über die Elektrostriktion angestellt. Er findet unter anderem mit RÖNTGEN, daß die QUINCKEschen Volumenänderungen sekundär durch die Wärme hervorgerufen seien.

CANTONE[5] hat ebenso wie QUINCKE eine Reihe von sorgfältigen Messungen angestellt und in jüngster Zeit mit SOZZANI[6] versucht, aus diesen die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Deformation (die eine Konstante der obigen Theorien) zu bestimmen.

Direkte Prüfungen, ob die Dielektrizitätskonstante der festen Köıper vom mechanischen Zug abhängt, sind von verschiedenen Seiten angestellt worden, aber die Resultate sind noch unsicher. Während die einen[7] eine Abnahme der Di-

[1] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **11.** 780. 1880. — [2] G. QUINCKE, WIED. Ann. **19.** 547. 1883. — [3] E. ODDONNE, Acc. dei Lincei **6.** 452. 1890; Beibl. **14.** 1119. 1890. — [4] D. BOS, Inaug.-Diss. Groningen 1888; Beibl. **14.** 1120. 1890. — [5] M. CANTONE, Beibl. **12.** 800. 1888. — [6] M. CANTONE u. F. SOZZANI, Nuov. Cim. (4) **12.** 155. 1900. — [7] O. M. CORBINO, Nuov. Cim. (4) **8.** 240. 1896; (4) **11.** 136. 1900. O. M. CORBINO u. F. CANNIZZO, ibid. (4) **8.** 311. 1898. U. PANICHI, ibid. (4) **8.** 89. 1898. O. M. CORBINO, Rend. Acc. Lincei (5) **8.** II. 238. 1899; s. a. P. SACERDOTE, C. R. **129.** 282. 1899.

elektrizitätskonstante durch Zug beobachten, finden andere eine Zunahme,[1] andere[2] gar keine Änderung.

Gase zeigen keine Volumenänderung,[3] sie können es auch nach Bos (l. c.) nicht.

XIV. Doppelbrechung der Substanzen im dielektrischen Felde.

Da im Innern eines Dielektrikums Spannungen und Drucke stattfinden, so müssen sich in ihm auch beim Durchgang des Lichtes Erscheinungen der Doppelbrechung zeigen. Solche Erscheinungen wurden zuerst von KERR[4] beobachtet. KERR bohrte in eine Spiegelglasplatte Löcher, in die er Drähte einkittete. Sobald diese Drähte mit den Polen eines Induktoriums verbunden waren, traten Spannungen in dem Glase auf, und die Platte wurde doppelbrechend, was in gewöhnlicher Weise durch gekreuzte Nikols beobachtet wurde. Die Doppelbrechung trat erst etwa 2 Sekunden nach Beginn der Ladung ein und stieg noch 20—30 Sekunden lang. Durch Vergleich der Doppelbrechung mit der von gepreßtem Glase ergab sich, daß sich die Platte so verhielt, als ob sie in der Richtung der elekrischen Kraftlinien komprimiert wäre.[5]



Figur 38.

Ein Stück Bernstein, ebenso behandelt, verhielt sich umgekehrt. Die Doppelbrechung war so, wie wenn der Bernstein in der Richtung der Kraftlinien ausgedehnt wäre.

Dieselbe Erscheinung beobachtete er auch an Flüssigkeiten.[6] Am leichtesten zeigt sich die Erscheinung, indem man einfach in die Flüssigkeit zwei Metallstäbe mit abgerundeten Polen einander gegenüberstellt, wie Figur 38 zeigt. Durch den Zwischenraum zwischen den Kugeln wird ein polarisierter Lichtstrahl gesendet und durch einen Nikol beobachtet. Sobald die Kugeln mit einem Induktionsapparat oder mit einer Elektrisiermaschine verbunden sind, hellt sich das vorher dunkle Gesichtsfeld auf. Der Sinn der Doppelbrechung wird wieder durch einen Glaskompensator ermittelt. Es ergibt sich, daß die Schwingungsrichtung der beiden Lichtstrahlen in der Richtung der Kraftlinien und senkrecht dazu liegt. Bei Schwefelkohlenstoff ergab sich die Doppelbrechung, wie bei Glas, welches in Richtung der Kraftlinien gedehnt wird. Diese Doppelbrechung nennt KERR positiv, die entgegengesetzte negativ. Diese Resultate, die früher von GORDON[7] und MACKENZIE[8] nicht wieder gefunden wurden, wurden dann von RÖNTGEN[9] und BRONGERSMA[10] voll bestätigt. Bei einer ausführlichen quantitativen und qualitativen Untersuchung einer großen Reihe von Flüssigkeiten[11] fand KERR folgende Resultate:

1. Brom, Phosphor, Schwefel (alle flüssig) sind positiv.

2. Pentan, Hexan, Cinnamol, Caprylen, Kautschuköl, Paraffin, Naphtalin sind positiv.

3. Cetylalkohol, Kaprylalkohol, Amylalkohol, Butylalkohol, Propylalkohol, Äthylalkohol sind negativ und zwar Cetylalkohol am stärksten, Äthylalkohol am schwächsten. Methylalkohol ist schwach positiv.

---

[1] B. DESSAU, Rend. Acc. dei Lincei (5) **3**. I. 488. 1894. G. ERCOLINI, Nuov. Cim. (4) **8**. 306. 1898; (4) **12**. 77. 1900; (5) **2**. 5. 1901. — [2] L. T. MORE, Phil. Mag. (5) **50**. 198. 1900. P. SACERDOTE, Journ. de phys. (3) **10**. 200. 1901. L. T. MORE, Phil. Mag. (6) **2**. 527. 1901. — [3] G. QUINCKE, WIED. Ann. **10**. 529. 1880; s. G. LIPPMANN, Journ. de phys. **10**. 38. 1870; T. KAPOUSTINE, Proc. Phys. Soc. London **15**. 3. 1897. Dagegen H. MACHE, Wien. Ber. **107**. 708. 1898. — [4] J. C. KERR, Phil. Mag. (4) **50**. 337. 1875. — [5] POCKELS diskutiert die Annahme, daß sich die elektrische Doppelbrechung durch die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Feldstärke erklären läßt, findet aber, daß das nicht der Fall ist. — [6] J. C. KERR, Phil. Mag. (5) **8**. 85. 229. 1879. — [7] J. E. H. GORDON, Phil. Mag. (5) **2**. 203. 1876. — [8] J. J. MACKENZIE, WIED. Ann. **2**. 356. 1877. — [9] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **10**. 77. 1880. — [10] H. BRONGERSMA, WIED. Ann. **16**. 222. 1882. — [11] J. C. KERR, Phil. Mag. (5) **13**. 153. 1882.

4. Wasser ist positiv.

5. Kaprylsäure, Kaproylsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure sind positiv. Dagegen Palmitin- und Stearinsäure (geschmolzen) negativ.

6. Allylalkohol, Benzylalkohol, Cinnamylalkohol, Phenol sind positiv, Glykol und Glyzerin schwach negativ.

7. Oleinsäure und Milchsäure sind positiv.

8. Äthyläther und Amyläther sind negativ.

9. Die Jod-, Brom-, Chlorverbindungen der Radikale der Fettsäurereihe sind positiv.

10. Die Sulfide der Alkoholradikale sind negativ.

11. Merkaptane sind positiv.

12. Ester, Nitrate und Nitrite sind positiv.

13. Aceton, Valeral, Önanthol, Bittermandelöl, Methylsalizylat, Äthylenmonoacetat, Spermazeti, Benzonitril, Azobenzol, Diphenylamin, Chlorbenzol, Benzylchlorid, Äthylendibromid, Chloral, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorschwefel, Amyl- und Allylsulfocyanid, Salbeiöl sind alle positiv.

Dagegen sind negativ: Aldehyd, Palmöl, Kakaobutter, Schweinefett, Talg, Bienenwachs, Anilin, Capronitril, Allylamin, Chloroform, Bromoform, Chlorpikrin, Chloracetyl, Phosphorchlorid, Thialdin, Chlorwasser und schweflige Säure in Wasser gelöst.

Aus messenden Versuchen, bei denen sowohl die Potentialdifferenz der Kugeln durch ein Elektrometer, als der Gangunterschied durch einen Kompensator gemessen wurde, ergab sich, daß die Differenz der Verzögerungen des ordentlichen und außerordentlichen Strahls in der Einheit der Dicke des Dielektrikums dem Quadrat der wirkenden elektrischen Kraft proportional ist.

Diese Versuche wurden von Quincke[1] zuerst qualitativ bestätigt, wobei er jedoch die Ansicht aussprach, daß Doppelbrechung nur dann eintrete, wenn an den verschiedenen Stellen des Dielektrikums ungleiche elektrische Kräfte wirken. Indes zeigte Kerr,[2] daß Schwefelkohlenstoff auch doppelbrechend wird, wenn er zwischen zwei ebenen parallelen Metallplatten elektrisiert wird, wo also eine Ungleichheit der elektrischen Kräfte nicht vorhanden ist. Auch für feste Körper konnte Kerr[3] das später zeigen. Quincke gab diese Auffassung in einer weiteren ausführlichen Arbeit zu[4] und untersuchte die Doppelbrechung quantitativ genauer.

Er wendete dazu Apparate an, die er als Flüssigkeitskondensatoren bezeichnete, und in welchen er ebenfalls die Flüssigkeit (die möglichst staubfrei sein muß) zwischen ebene Elektroden brachte. Bringt man einen solchen Flüssigkeitskondensator zwischen parallele oder gekreuzte Nikols, deren Polarisationsebenen unter 45^0 gegen die elektrischen Kraftlinien geneigt sind, so zeigt die 10—50 cm dicke elektrische Flüssigkeitsschicht, welche das polarisierte Licht durchläuft, Polarisationsfarben, wie ein Kristallblättchen, dessen Achse (oder optische Mittellinie) in der Richtung der Kraftlinien liegt. Diese Farben wurden mit den Newtonschen Farben einer Luftschicht verglichen.

Außerdem wurde der Gangunterschied der Strahlen auch direkt mit einem Babinetschen Kompensator gemessen. Ist δ dieser Gangunterschied, l die Länge der Elektrodenfläche, also auch die Länge der durchstrahlten Schicht, a der Abstand der Elektroden und P die Potentialdifferenz, so ergab sich aus den Versuchen

$$d = B \cdot l \cdot \frac{P^2}{a^2} \quad .$$

[1] G. Quincke, Wied. Ann. **10**. 536. 1880. — [2] J. C. Kerr, Phil. Mag. (5) **9**. 159. 1880. — [3] J. C. Kerr, Phil. Mag. (5) **20**. 363. 1885. — [4] G. Quincke, Wied. Ann. **19**. 729. 1883.

Hierin ist d in Wellenlängen, a und l sind in Zentimetern, P in elektrostatischen C.G.S.-Einheiten gemessen und B ist eine für jede Flüssigkeit bestimmte Konstante, die ein wenig von der Wellenlänge abhängt. Für die Größe B ergaben sich folgende Werte, ausgedrückt in der Wellenlänge des Natriumlichtes

Flüssigkeit	$B \cdot 10^8$
Schwefelkohlenstoff I.	32·798
„ II.	31·948
3 Vol. CS_2 + 1 Vol. Äther	27·252
1 Vol. CS_2 + 1 Vol. „	19·476
1 Vol. CS_2 + 5 Vol. „	4·422
Schweres Benzol (aus Steinkohlenteer)	4·460
Reines Benzol (aus Benzoesäure)	3·842
Leichtes Benzol	2·970
Terpentinöl	0·109
Rapsöl	— 2·273
Äther (frisch destilliert)	— 6·400
Äther (über gebranntem Marmor gestanden)	— 6·685
Schwefel in CS_2 gelöst (19 · 5%)	35·67

Also auch hier zeigten, wie bei KERR, Rapsöl und Äther negative Doppelbrechung. Die Werte von B sind übrigens sehr unsicher zu bestimmen.

Die absolute Bestimmung von B in den obigen Einheiten ist schwierig. Eine sorgfältige Bestimmung derselben wurde von LEMOINE[1] durchgeführt. Er fand bestätigt, daß der Gangunterschied d dem Quadrat der elektrischen Kraft umgekehrt proportional ist. Durch Anwendung von Potentialdifferenzen zwischen 7000 und 21000 Volt und bei Benutzung von rotem Licht ergab sich für Schwefelkohlenstoff die KERRsche Konstante B in absolutem Maß (elektrostatisch):

$$B = 3 \cdot 70 \times 10^{-7}.$$

Bei verschiedenfarbigem Licht wächst, wie KERR[2] fand, in Schwefelkohlenstoff der Gangunterschied bei gleicher elektrischer Kraft mit abnehmender Wellenlänge, und zwar proportional mit $\frac{1}{\sqrt{\lambda}}$.

Wendet man zur Ladung der Kondensatorplatten wechselnde Ströme, wie elektrische Schwingungen an, so fragt es sich, ob die Doppelbrechung den wechselnden Kräften unmittelbar folgt, oder ob sie eine gewisse Zeit zu ihrer Entwicklung braucht und daher gegenüber der Kraft verzögert erscheint. BLONDLOT,[3] der diese Frage untersuchte, fand durch Beobachtung oszillierender Entladungen im Drehspiegel, daß die optische Wirkung hinter der elektrischen Wirkung, wenn überhaupt, so um weniger als $^1/_{40000}$ Sekunde zurückbleibt.

DES COUDRES[4] beobachtete, daß bei Schwingungszahlen von 20 Millionen in der Sekunde in Chloroform, Alkohol (95%) und sehr verdünnter $CuSO_4$-Lösung noch erhebliche Doppelbrechung vorhanden war, und ABRAHAM und LEMOINE[5] endlich konnten nach einer eigenen Methode nachweisen, daß eine Verzögerung des optischen Phänomens gegenüber der elektrischen Kraft kleiner sein müsse als $\frac{1}{4 \cdot 10^8}$ Sekunde.

Eine ausführliche Untersuchung hat in jüngster Zeit W. SCHMIDT[6] über die elektrische Doppelbrechung ausgeführt, indem er zwei Flüssigkeitskondensatoren hintereinander vom Licht durchlaufen ließ, von denen der eine eine Normal-

[1] V. LEMOINE, C. R. **122**. 835. 1896. — [2] J. C. KERR, Rep. Brit. Assoc. Edinburg 1892; p. 157. 1893. — [3] R. BLONDLOT, C. R. **106**. 349. 1888. — [4] T. DES COUDRES, Verh. der Naturf. Ges. Nürnberg 1893. II. p. 67. — [5] H. ABRAHAM und V. LEMOINE, C. R. **129**. 206. 1899. — [6] W. SCHMIDT, DRUDES Ann. **7**. 142. 1902.

substanz enthielt. Durch Veränderung der Dimensionen konnte er die Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen zwei gekreuzten Nikols, die durch die zu untersuchende Substanz hervorgebracht wurde, kompensieren durch die in dem zweiten Kondensator auftretende Doppelbrechung.[1] Dadurch war die absolute Messung von B nur für eine Substanz notwendig, für die anderen konnten Vergleichsmessungen gemacht werden. Als Vergleichssubstanzen wurden „terpenfreies Kumol" und „käufliches Kumol" benutzt. Die Ladungen wurden entweder durch eine Elektrisiermaschine, oder durch einen Induktionsapparat, oder bei besser leitenden Flüssigkeiten durch elektrische Schwingungen nach der LECHERschen Anordnung erzeugt.

Die Resultate dieser Messungen, bei denen der oben angeführte Wert von B für CS_2 von LEMOINE zugrunde gelegt wurde, sind folgende:

Flüssigkeit	$B \cdot 10^7$ für $\lambda = 680\ \mu\mu$	Flüssigkeit	$B \cdot 10^7$ für $\lambda = 680\ \mu\mu$
Pentan	< 0·04	Jodbenzol	10·10
Hexan	0·052	Cymol	0·59
Heptan	0·081	Amylen	0·26
Oktan	0·089	Wasser	ca. 3·7
Dekan	0·066	Schwefelkohlenstoff	3·70
Benzol	0·46	Chloroform	3·8
Anilin	− 1·4	Bromoform	3·34
Nitrobenzol	ca. 2200	Methylalkohol	+ 1·11
Toluol	0·91	Äthylalkohol	< 0·78
Xylol, käuflich	0·96	Propylalkohol	− 2·40
Orthoxylol	1·55	Amylalkohol	− 3·29
p-Xylol	0·88	Kaprylalkohol	− 5·18
m-Xylol	0·88	Isopropylalkohol	− 4·10
Kumol, käuflich	2·04	Amylalkohol, tertiär	+ 1·44
„ terpenfrei	1·18	Äthyläther	− 0·80
Pseudokumol	1·14	Amylacetat	+ 1·29
Mesitylen	0·67	Amylchlorid	+ 4·40
Chlorbenzol	14·10	Amylbromid	+ 6·50
Brombenzol	14·10	Amylnitrit	+ 7·8

Auffallend ist der ungeheuer große Wert für Nitrobenzol. Mit wachsender Temperatur nimmt B erheblich ab. Für Mischungen von Flüssigkeiten ergibt sich kein einfaches Gesetz, nach welchem B sich aus den Einzelwerten zusammensetzt.

[1] R. WACHSMUTH u. K. BERGWITZ haben (Phys. Ztschr. 1. 7. 1899) eine Methode zur Bestimmung der Kapazität auf das Kompensieren der Doppelbrechung gegründet.

Galvanische Elemente.

Von Prof. F. AUERBACH.

I. Allgemeines und Historisches.

Einleitung. Elektrische Ströme können auf sehr verschiedene Arten erzeugt werden; insbesondere spielen die folgenden drei Klassen von Stromerzeugern oder Generatoren eine wichtige Rolle: 1. Diejenigen, bei welchen die elektrische Energie aus chemischer, 2. diejenigen, bei denen sie aus Wärme und 3. diejenigen, wo sie aus mechanischer Energie, also durch Bewegung, gewonnen wird. Die Erzeuger der ersten Art kann man als galvanische oder voltasche Elemente, die der zweiten als Thermoelemente, die der dritten (wenn man von den kaum in Betracht kommenden Reibungsmaschinen absieht) als Induktionsapparate bezeichnen, weil bei ihnen elektrische Ströme durch Bewegung von Magneten oder schon vorhandenen elektrischen Strömen gewonnen werden. In der Praxis spielen gegenwärtig die Generatoren der letztgenannten Art die Hauptrolle, und zwar wesentlich in der Form von Dynamomaschinen, bei denen von vornherein weder erheblicher Magnetismus noch erhebliche Ströme vorhanden sind, sondern beide erst aus winzigen Anfängen durch einen raschen Steigerungsprozeß gewonnen werden — ein Verfahren, das so leistungsfähig und dabei so ökonomisch ist, daß weder die galvanischen noch die Thermoelemente im allgemeinen damit konkurrieren können.

Die Dynamomaschinen dienen entweder direkt zur Erzeugung des Stromes, oder sie werden zur Ladung von galvanischen Elementen besonderer Art benutzt, von Elementen, die eben erst durch die chemischen Vorgänge, in denen jene Ladung besteht, befähigt werden, elektrische Ströme zu liefern und deshalb Sekundärelemente, Sammler oder Akkumulatoren heißen. Ihnen stehen die Primärelemente gegenüber, die von vornherein stromerzeugungsfähig sind, und um die allein es sich in dem vorliegenden Artikel handeln soll.

Zur Stromerzeugung werden die Primärelemente heutzutage nur noch da benutzt, wo dynamische Hilfsquellen nicht zur Hand sind oder aus besonderen Gründen nicht benutzt werden können oder sollen. Sie spielen aber eine wichtige Rolle als Normalelemente, d. h. zur absoluten Maßbestimmung von Kraft- und Stromverhältnissen; und da sie außerdem in der Geschichte der Physik einen bedeutsamen Platz einnehmen, rechtfertigt sich ihre, wenn auch stark abgekürzte Behandlung.

Die Theorie der galvanischen Elemente ist, je mehr sich die Wissenschaft der Elektrochemie entwickelt hat, in desto innigere Beziehungen zu deren allgemeinen Lehren getreten und kann gegenwärtig kaum noch mit Nutzen von ihr losgelöst werden. Im folgenden sind die Elemente daher lediglich als Genera-

toren und Meßinstrumente ins Auge gefaßt; in bezug auf alle theoretischen Fragen ist auf die elektrochemischen Artikel hinzuweisen.

Berührungselektrizität. Der historische und noch jetzt nicht überflüssige Name der Elektrizität, welche in den galvanischen Elementen entsteht, ist Berührungs- oder Kontaktelektrizität. Es soll damit ausgedrückt sein, daß hier, um Elektrizität entstehen zu lassen, kein Bewegungsvorgang, also nicht, wie bei der Reibungselektrizität und ihren Verwandten, Reibung, Stoß oder dergleichen erforderlich ist, daß vielmehr die einfache statische Berührung genügt. Nach dem Energieprinzip kann nun freilich Berührung an sich, da sie keinen Energieinhalt hat, keine Energie, also auch keine Elektrizität erzeugen, und das führt eben unmittelbar auf die chemische Theorie. Für die Zwecke des vorliegenden Artikels genügt aber der Name und die Vorstellung der Berührungselektrizität vollständig.

Voltascher Fundamentalversuch.[1] Am leichtesten ist die Berührungselektrizität bei guten Leitern, also bei den Metallen, nachzuweisen. Von den zahlreichen Arten, nach denen man den Versuch anstellen und von den verschiedenen Richtungen, nach welchen man ihn variieren kann, seien hier nur einige erwähnt. Man versieht zwei Metallplatten, von denen z. B. die eine aus Zink, die andere aus Kupfer besteht, mit isolierenden Handhaben, ergreift sie bei diesen und bringt ihre Oberflächen zur Berührung. Trennt man sie nunmehr wieder voneinander, so erweisen sie sich als elektrisch, und zwar als entgegengesetzt elektrisch; in dem vorliegenden Falle z. B. zeigt sich das Zink positiv, das Kupfer negativ geladen. Um sich hiervon zu überzeugen, bedient man sich am besten eines Kondensator-Elektroskops, indem man die zu untersuchende Zinkplatte an den Rand der auf ihrer Oberfläche lackierten Zinkplatte des Elektroskops, die zu untersuchende Kupferplatte an dessen Kupferplatte anlegt, die beiden Versuchsplatten alsdann nochmals miteinander zur Berührung bringt und wieder voneinander abhebt, wiederum an die gleichartigen Kondensatorplatten anlegt und dieses Verfahren eine Anzahl von Malen, die sich nach der Empfindlichkeit des Elektroskops richtet, wiederholt. Hebt man nun die obere Kondensatorplatte ab, so divergieren die Goldblättchen, und durch den Vergleich mit den Wirkungen einer geriebenen Glasstange kann man feststellen, daß das Zink positiv, das Kupfer negativ elektrisch geworden ist. Je häufiger man den Prozeß wiederholt hatte, desto größer ist natürlich die Divergenz der Goldblättchen, und zwar nimmt sie, wie PÉCLET[2] beobachtete, anfangs proportional der Zahl der Berührungen, später aber langsamer zu, um sich schließlich einem Grenzwerte zu nähern; dieses Verhalten ist jedoch offenbar aus der Natur des Elektroskops zu erklären und hat mit den Untersuchungsplatten direkt garnichts zu tun.

Man kann auch die eine der beiden Untersuchungsplatten nach Abnahme der lackierten Kondensatorplatte direkt auf das Elektroskop schrauben und erhält dann schon nach einmaligem Auflegen und Abnehmen der andern Untersuchungsplatte einen Ausschlag. Eine noch weitere Vereinfachung endlich erreicht man

[1] A. VOLTA, GREN, N. Journ. 2. 144. 1795; später von vielen Seiten bestätigt und variiert. Auf die Geschichte dieser Entdeckung, an der bekanntlich neben VOLTA auch GALVANI einen gewissen Anteil hat, kann hier nicht eingegangen werden. Nur soviel sei bemerkt, daß bei den zuerst von GALVANI und bald darauf von VOLTA beobachteten Erscheinungen sowohl die tierische Elektrizität als auch die Berührungselektrizität wesentliche Rollen spielten; GALVANI gelang es, die Versuche so zu modifizieren, daß die tierische Elektrizität in den Vordergrund trat, und er ist daher als Begründer dieser Lehre zu betrachten; VOLTA andererseits stellte die Erscheinungen der Kontaktelektrizität zuerst rein dar und verdient daher in diesem Gebiete den Ruhm des Entdeckers. Die betreffende Abhandlung GALVANIS erschien 1791 in den Komment. Ac. Bonon. Schon vorher (1760) hatte übrigens JOH. GEORG SULZER beobachtet, daß Blei und Silber unter sich und mit der Zunge in Berührung gebracht einen eigentümlichen Geschmack verursachen. — [2] J. E. C. PÉCLET, Ann. Chim. Phys. (3) 2. 233. 1841.

dadurch, daß man die beiden lackierten Platten des Elektroskops selbst als Untersuchungsplatten benutzt, indem man, während ihre lackierten Flächen sich berühren, an zwei beliebige Punkte ihrer Rückflächen, die von Lack frei sind, die Enden eines gekrümmten Drahtes anlegt. Daß auch schon vor der Trennung der Untersuchungskörper, d. h. während sie sich berühren, Elektrizität vorhanden ist, zeigt folgender, ebenfalls schon von VOLTA angestellte Versuch: Man nimmt das Zinkende einer aus Zink und Kupfer gebildeten Stange in die ableitende Hand, berührt mit dem Kupferende die Kupferplatte eines Kondensatorelektroskops und entfernt es wieder; nach dem Abheben der Zinkplatte erhält man negativen Ausschlag. Dieser Versuch ist aber viel schwieriger und verlangt ein empfindliches, von fremden Einflüssen möglichst freies Elektroskop; in manchen Fällen gelingt er sogar überhaupt nicht.

Statt durch ein Goldblattelektroskop kann man die Berührungselektrizität auch mittels einer aufgehängten elektrisierten Aluminiumnadel nachweisen, indem man die beiden Metalle in der Gestalt von halbringförmigen Streifen anwendet, an der einen Seite zur Berührung bringt (z. B. zusammenlötet) und es so einrichtet, daß sie auf der andern Seite noch durch einen schmalen Spalt getrennt sind; bringt man dies System so unter die Nadel, daß der Spalt sich gerade unter ihr befindet und mit ihr parallel läuft, so wird die Nadel abgelenkt. Auch hier findet also die Wirkung während der Berührung der Metalle statt, aber gegenüber dem vorigen Versuch kommt in Betracht, daß sich die erzeugten Elektrizitäten wegen der Nähe der Enden hier stark anhäufen und darum eine verhältnismäßig kräftige Wirkung hervorrufen — eine Empfindlichkeit, welche ganz derjenigen des THOMSONschen Quadrantelektrometers entspricht.[1] Diese Anordnung ist daher auch am geeignetsten, um die viel schwächere Elektrizitätsentwicklung bei der Berührung von Nichtleitern festen Aggregatzustandes nachzuweisen; sie läßt beispielsweise erkennen, daß Glas positiv, Wachs negativ elektrisch wird. Endlich geben auch ein Leiter und ein Nichtleiter bei ihrem Kontakte Elektrizität. Auf besondere dabei beobachtete Einzelheiten, wie die nach der Schmelzung und Wiedererstarrung einer Substanz in einem Gefäße anderer Substanz auftretende Elektrizität kann nicht eingegangen werden.

Bisher war nur von festen Körpern die Rede. Es entsteht aber Berührungselektrizität auch bei der Berührung fester Körper, insbesondere der Metalle, mit Flüssigkeiten, und man kann sie ganz analog nachweisen, indem man etwa auf die Metallplatte eines Elektroskops eine, mit einer Schicht der betreffenden Flüssigkeit benetzte oder auch mit einer durch die Flüssigkeit getränkten Tuchscheibe bedeckte Glasplatte bringt, die Metallplatte mit der Flüssigkeitsschicht durch einen isolierten Draht von gleichem Metall vorübergehend verbindet und die Glasplatte abhebt; oder auch, indem man ein Gefäß mit der betreffenden Flüssigkeit einerseits mit der Erde, andererseits mit der Platte des Elektroskops verbindet, und zwar beiderseits durch Drähte von dem Material dieser Metallplatte. In den meisten Flüssigkeiten wird die überwiegende Zahl der Metalle auf diese Weise negativ elektrisch, z. B. bei Anwendung reinen Wassers fast alle Metalle, nur in sehr starken Säuren werden sie meist positiv. Die Versuche sind, namentlich wenn es sich auch um Messungen handelt, sehr heikel, da es schwer ist, die zu untersuchende Elektrizitätsquelle von anderen, gleichzeitig auftretenden zu trennen; und es hat sich herausgestellt, daß die meisten älteren Verfahrungsweisen mehr oder weniger der Strenge ermangeln. Noch schwerer aber ist es, mit Metall und Flüssigkeit den Versuch auszuführen, welcher genau dem erstbeschriebenen Fundamentalversuche entspricht, und bei welchem die, in ihren ganzen Oberflächen sich berührenden beiden Körper in der ganzen Ausdehnung dieser Flächen auch wieder voneinander getrennt werden — Versuche, welche

[1] W. THOMSON, Proc. Manch. Soc. 2. 176. 1862.

zwar schon VOLTA ebenfalls anstellte, deren Verlauf und Ergebnisse jedoch nach neueren Beobachtungen viel verwickelter und mannigfaltiger sind, als VOLTA fand (vgl. Elektrochemie).

Wenn sowohl Metall mit Metall, als auch Metall mit Flüssigkeit Kontaktelektrizität liefern, so liegt der Schluß nahe, daß dies auch bei der Berührung verschiedenartiger Flüssigkeiten der Fall sein wird. Dieser Schluß ist durch die Beobachtungen von NOBILI[1] und FECHNER[2] bestätigt worden. Elektroskopisch läßt sich die Erscheinung in den meisten Fällen kaum wahrnehmen, und auch der Nachweis mittels des erzeugten Stromes (s. w. u.) setzt große Vorsicht und Sorgfalt voraus. Man setzt in zwei mit einer und derselben Flüssigkeit, z. B. Kochsalzlösung, gefüllte Gefäße zwei ganz gleich beschaffene Platinplatten, überzeugt sich, indem man die Gefäße durch eine mit der Flüssigkeit gefüllte, gebogene Röhre und die Platten mit einem Galvanometer verbindet, von der Nichtexistenz eines elektrischen Stromes, und nimmt die genannte Röhre wieder weg. Durch ähnliche Röhren verbindet man die beiden Gefäße mit zwei anderen, welche, bis zu etwas geringerer Höhe, mit den beiden zu untersuchenden Flüssigkeiten gefüllt sind. Verbindet man jetzt diese letzteren durch eine mit einer der beiden Flüssigkeiten gefüllte Röhre, so erhält man einen Ausschlag. Als Beispiele von Flüssigkeiten, welche diese Wirkung verhältnismäßig kräftig zeigen, seien Salpetersäure oder Schwefelsäure für das eine Gefäß, Kalilauge oder Ammoniak für das andere genannt.

Endlich entsteht auch Elektrizität, wenn Metalle mit Gasen in Berührung gebracht werden, wie dies namentlich von BUFF[3] und GROVE[4] nachgewiesen worden ist. Ein Gefäß mit drei nach oben gerichteten Öffnungen füllt man durch die mittelste teilweise mit verdünnter Schwefelsäure, setzt in die beiden anderen Öffnungen oben verschlossene, unten offene und in die Säure hineinragende Röhren ein, in denen an eingeschmolzenen Platindrähten platinierte Platinbleche herabhängen, und leitet endlich in die eine Röhre Wasserstoff, in die andere Sauerstoff ein. Verbindet man jetzt die äußeren Enden der Platindrähte mit einem Galvanometer, so erhält man einen Ausschlag, welcher anzeigt, daß das Platinblech im Wasserstoff positiv ist gegen das Platinblech im Sauerstoff. Ändert man den Versuch in der Weise ab, daß man entweder nur die eine Röhre mit Wasserstoff oder nur die andere mit Sauerstoff füllt, so erhält man im ersten Falle einen fast ebenso großen Ausschlag wie vorhin, im zweiten Falle dagegen fast gar keinen, und hieraus folgt, daß Platin und Wasserstoff eine kräftige, Platin und Sauerstoff eine sehr schwache Elektrizitätsentwicklung liefern; die erstere Versuchsart ist aber trotzdem vorzuziehen, weil bei der letzteren elektrolytische Einflüsse die Erscheinung rasch vergänglich machen. Außer durch Wasserstoff wird Platin auch durch Chlor und ozonhaltigen Sauerstoff kräftig erregt, und ähnlich wie das Platin verhalten sich auch die übrigen Metalle.[5]

Da sich gegen die Versuchsanordnung von BUFF und GROVE gewichtige Bedenken erheben lassen, hat neuerdings SCHULZE-BERGE[6] die Frage in direkterer Weise in Angriff genommen, indem er einen aus zwei gleichen Metallplatten gebildeten Kondensator verschiedenen Einflüssen aussetzte, durch welche die anhaftenden Gasschichten qualitativ oder quantitativ geändert wurden, und indem er die entstandene elektrische Differenz durch Zufuhr einer entsprechenden, elektrometrisch gemessenen, äußeren Elektrizitätsmenge wieder ausglich. Er

---

[1] L. NOBILI, Ann. Chim. Phys. (2) **38.** 239. 1828. — [2] G. TH. FECHNER, POGG Ann. **48.** 1. 225. 1839. — [3] H. BUFF, LIEB. Ann. **41.** 1842. — [4] W. R. GROVE, Phil. Mag. (3) **14.** 129. 1839 (auch POGG. Ann. **47.**) und (3) **21.** 417. 1842 (auch POGG. Ann. **58.**); Phil. Trans. Roy. Soc. 1843 u. 1845 (auch POGG. Ann., Erg.-Bd. **2**). — [5] Vgl. auch J. A. KENDALL, Chem. News **49.** 49. 1883. — [6] SCHULZE-BERGE, Über die Elektrizitätserregung beim Kontakt von Metallen und Gasen. In.-Diss. Berlin 1880.

fand u. a.: Unter der Glocke der Luftpumpe wurde die betreffende Platte gegen die andere Platte positiv, durch Ozon wurden Gold, Platin, Messing negativ gegen gleiche, mit Luft bedeckte Platten; durch Wasserstoff wurde Platin stark positiv, Gold fast gar nicht, Messing unbestimmt erregt; für die eigentliche Erregung zwischen Metallen und Gasen würde aus diesen indirekten Resultaten folgen, daß sich z. B. gegen Platin Ozon negativer, Wasserstoff positiver verhält als atmosphärische Luft.[1]

Es fragt sich noch, von welchen wesentlichen, d. h. den Versuchskörpern selbst angehörigen und nicht durch die Zufälligkeiten der Versuchsanordnung bedingten Umständen die Stärke der Erregung abhängt. Es kommen hierbei, abgesehen von dem sobald ausführlich zu erörternden Einfluß des Materials, namentlich die Größe der sich berührenden Oberflächen, die Größe der Körper selbst, ihre Gestalt, die Häufigkeit der Berührungen, die Zeitdauer der Berührungen, der Druck, unter welchem diese Berührung stattfindet, die oberflächliche Konsistenz und Beschaffenheit, die etwa schon auf ihnen vorhandenen oder während der Berührung ihnen von außen zugeführten Elektrizitätsmengen u. a. m. in Betracht. In bezug auf die meisten dieser Einflüsse verhalten sich nun, was übrigens leicht verständlich ist, die Leiter gerade umgekehrt wie die Nichtleiter, und zwar in der Weise, daß bei letzteren diese Einflüsse vorhanden sind, bei ersteren aber nicht. Jede neue Berührung einer noch nicht berührten Stelle einer Ebonitplatte z. B. verstärkt die Ladung, stärkerer Druck bringt sie zu erhöhtem Ausdruck u. s. w. Dagegen liefern zwei bestimmte Metalle, z. B. Kupfer und Zink, eine Spannung, welche nahezu eine für diese Stoffe charakteristische Konstante ist, oder mit anderen Worten, das Maximum der Wirkung, welches bei Nichtleitern nur unter den günstigsten Umständen auftritt, tritt bei Metallen stets auf, auch wenn etwa nur ein einziger Punkt des einen mit einem solchen des anderen, und selbst nur für kurze Zeit in Verbindung gebracht wird. Dagegen ist die Oberflächenbeschaffenheit und die Konsistenz ein Einfluß, der sich auch bei Metallen in deutlichem Maße zeigt, sehr deutlich z. B. in der Erscheinung, daß die Wirkung zwischen unedlen Metallen in nicht unerheblichem Maße verschieden ausfällt, wenn man sie einmal in frischem Zustande, das andere Mal nach längerer Zeit untersucht; am deutlichsten aber dadurch, daß auch ein und dasselbe Metall in zwei verschiedenen Zuständen Kontaktelektrizität liefert. So hat W. THOMSON[2] gezeigt, daß, wenn man durch einen Trichter von Zink Zinkfeile gleiten läßt, das Elektroskop einen positiven oder negativen Ausschlag gibt, je nachdem man das Pulver auf seine Platte fallen läßt, oder aber den Trichter selbst an diese anlegt.

Allgemeine theoretische Vorstellungen. Aus der Gesamtheit dieser Erscheinungen kann man sich folgende theoretische Vorstellung[3] bilden. Bei der Berührung heterogener Körper tritt eine elektrische Verschiedenheit ein, derart, daß der eine Körper eine gewisse Menge positiver, der andere eine gleich große Menge negativer Elektrizität aufweist. Diesen Vorgang veranschaulichen wir uns durch Annahme einer Kraft, welche in einer Anziehung der Körperteilchen auf die Elektrizitäten besteht, oder genauer gesagt, in dem Überschusse von Anziehung, die ein bestimmter Stoff auf positive über die, welche er auf negative Elektrizität ausübt, oder umgekehrt. Bei Zink tritt der erstere, bei Kupfer der letztere Fall ein. Die Scheidung der Elektrizitäten wächst ferner, wie sich zeigt,

[1] J. WRIGHT (Proc. Lond. Phys. Soc. 1889) schließt aus gewissen Versuchen, daß auch durch die Berührung von Gasen mit Flüssigkeiten Elektrizität erzeugt wird. (Isolierte Gefäße, in denen eine chemische Reaktion stattfindet, laden sich, wenn ein Gas erzeugt wird, sonst nicht.) — [2] W. THOMSON, Proc. Roy. Soc. **16.** 67. 1867; Phil. Mag. (4) **34.** 391. — [3] Als Urheber dieser Theorie sind vorzugsweise FECHNER (Lehrb. d. Galv. u. in zahlreichen Abhandl.) sowie VON HELMHOLTZ, Die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847. p. 47 (auch Wiss. Abhdlgn. **1.** 48) zu nennen.

bis zu einem Maximum, welches für die Dauer der Berührung bestehen bleibt oder, wenn es gestört wird, sich sofort wieder herstellt. Man nennt die in Rede stehende Kraft die elektromotorische Kraft, ihre zur Beobachtung gelangende Wirkung aber die elektrische Differenz. Häufig werden auch beide Ausdrücke in gleicher Bedeutung gebraucht, und in derselben auch noch ein dritter, mit welchem an die Theorie der Elektrostatik angeknüpft wird. Durch den Übergang positiver Elektrizität auf den einen Körper, sowie negativer auf den anderen erhält nämlich jeder der beiden Körper eine gewisse Menge überschüssiger Elektrizität der einen Art, und diese wird sich so anordnen, daß das Potential sowohl auf dem einen wie auf dem anderen Körper je einen konstanten Wert annimmt; dieser Wert wird aber für die beiden Körper ein verschiedener sein, die Differenz der Werte wird der elektrischen Differenz entsprechen, und man kann daher für diese auch die Bezeichnung Potentialdifferenz einführen. Die gedachte Vorstellung ist natürlich nur eine ideale, in Wirklichkeit wird der Potentialwert nicht sprungweise, sondern stetig sich ändern; man wird aber auf Grund der Beobachtungstatsachen annehmen dürfen, daß die elektromotorische Kraft nur bis zu einem gewissen, sehr geringen Abstande zu beiden Seiten der Berührungsfläche wirksam ist, und kommt dann zu dem Schluß, daß auch der Übergang des Potentials von dem einen zum anderen Werte innerhalb einer dünnen Schicht stattfinden wird. Die Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Metallen ist also eine ihnen eigentümliche Konstante, sie ist unabhängig von ihren Dimensionen und von den Potentialwerten auf ihnen. Lädt man die eine Platte stärker, so lädt sich die andere von selbst entsprechend, verbindet man die eine mit der Erde, so lädt sich die andere bis zu einem der Potentialdifferenz gleichen Potentiale.

Die auf jedem der beiden Körper befindliche Elektrizität besteht ferner, so lange die Berührung andauert, aus zwei wesentlich verschiedenen Teilen, der über die Berührungsfläche verbreiteten, durch die benachbarte, dem anderen Körper angehörige entgegengesetzte Elektrizität gebundenen Elektrizität und der über die ganze Oberfläche verbreiteten freien Elektrizität. Da nun die Entfernung der sich bindenden Elektrizitätsschichten voneinander außerordentlich klein ist — das System der beiden Körper stellt gewissermaßen einen Kondensator mit isolierender Schicht von der Dicke Null dar, der Bindungskoëffizient also nahezu gleich Eins ist, so kann der über die Berührungsfläche verbreitete Betrag der an zweiter Stelle genannten freien Elektrizität, und folglich, wenn nicht etwa die ganze Oberfläche sehr groß gegen die Berührungsfläche ist, auch der gesamte Betrag dieser freien Elektrizität nur klein im Vergleich zur gebundenen Elektrizitätsmenge sein. Anders ausgedrückt, es wird die während der Berührung der Körper nach außen nachweisbare Elektrizität nur schwach sein, während man nach der Trennung der Körper, wodurch man auch die gebundene Elektrizität frei macht, eine verhältnismäßig sehr starke Wirkung erhalten wird — ganz wie nach dem oben Gesagten die Tatsachen wenigstens qualitativ, zeigen. Quantitativ findet jedoch ein außerordentlich großer Unterschied statt. Unter den einfachsten Annahmen, die man machen kann und die natürlich ein ganz ungefähres Bild geben, liefert nämlich die Theorie des Kondensators für Plattenform der Körper als theoretisches Maß für das Verhältnis beider Wirkungen das Verhältnis der Dicke der Doppelschicht, auf welche die elektromotorische Kraft beschränkt ist, zum $\frac{\pi}{8}$ fachen des Radius der Platten. Eine derartige quantitative Vergleichung der freien mit der gebundenen Elektrizität hat FECHNER auf indirektem Wege mit Hilfe der Voltaschen Säule (s. w. u.) ausgeführt und gefunden, daß bei Platten von 6 cm Radius das genannte Verhältnis etwa 1:700 ist; die theoretische Dicke der Doppelschicht würde hiernach rund 0·003 cm betragen. Das ist nun offenbar viel zu viel; v. HELM-

HOLTZ[1] schätzt diese Dicke nach Milliontel Millimeter. Aber selbst wenn wir sie äußersten Falles gleich 0·0001 mm setzen, müssen wir dem Gesagten zufolge immer noch schließen, daß bei der Trennung der Platten die Elektrizitäten sich größtenteils wieder ausgleichen, und nur etwa der dreißigste Teil sich konservieren läßt. Bringt nun schon dieser kleine Teil die 700 fache Wirkung wie im Zustande der Berührung zuwege, so folgt, daß man, wenn man die Trennung ganz ohne Verlust bewerkstelligen könnte, die Wirkung bis zum 20000 fachen und noch weiter steigern könnte — bis zu einer Wirkung, die sich z. B. in Funken von kolossaler Länge kundgeben würde.

Spannungsreihen. Die bei der Berührung zweier heterogener Körper auftretende elektrische Differenz ist ihrem Betrage nach von der Natur dieser Körper abhängig, und man könnte hiernach alle Kombinationen aller beliebigen Körper zu je zweien samt und sonders in eine einzige Reihe ordnen, derart, daß die erste Kombination diejenige ist, welche von allen untersuchten die größte Differenz gibt, jede folgende Kombination aber durch eine gegen die nächstvorhergehende kleinere Differenz charakterisiert ist. Diese Reihe würde aber natürlich sehr umfangreich und, da ein und derselbe Stoff an den verschiedensten Stellen der Reihe vorkommen würde, sehr wenig übersichtlich werden. Es liegt daher nahe, zu versuchen, ob man nicht aus dieser Reihe eine andere ableiten kann, deren Glieder die einzelnen Stoffe selbst sind, und die so beschaffen ist, daß irgend einer dieser Stoffe durch Berührung mit irgend einem ihm in der Reihe folgenden Stoffe positiv, durch Berührung mit irgend einem der ihm vorangehenden Stoffe dagegen negativ elektrisch wird, und daß die elektrische Differenz der beiden zur Berührung gebrachten Stoffe desto größer ausfällt, je weiter diese beiden Stoffe in der Reihe auseinander liegen. Man könnte alsdann denselben Schritt auch hinsichtlich der Zahlenwerte der elektrischen Erregbarkeit tun, also von den direkt ermittelten Zahlenwerten der elektrischen Differenzen der Kombinationen zu den Zahlenwerten der spezifischen Konstanten der einzelnen Körper übergehen, oder mit anderen Worten, man könnte in jedem einzelnen Falle die Funktion $F(1,2)$, durch welche die elektrische Differenz der beiden Körper 1 und 2 dargestellt wird, auf die Form $f(1)-f(2)$ zurückführen, wobei in sämtlichen spezifischen Konstanten der Körper nur eine und dieselbe additive Konstante willkürlich bliebe. Die einzige weitere Voraussetzung, welche hierbei zu machen wäre, würde die sein, daß, wenn man drei beliebige Stoffe zu den drei Kombinationen, welche sie liefern, anordnet und deren elektrische Differenzen bestimmt, die Gleichung $F(1,3)=F(1,2)+F(2,3)$ erfüllt wird. Es müßte sich das besonders deutlich in der Wahrnehmung zeigen, daß die elektrische Differenz zweier Körper dieselbe ist, gleichviel, ob man sie direkt miteinander in Kontakt bringt, oder aber beliebig viele Zwischenkörper einschaltet. Sowohl die Beobachtung über die Reihenfolge der Stoffe, als auch weiterhin die Messungen haben nun ergeben, daß die gedachte Darstellung und somit die Aufstellung einer alle Stoffe umfassenden Reihe und die Angabe von Konstanten, welche die Stoffe allgemein charakterisieren, nicht möglich ist, daß man sich vielmehr auf die Bildung derartiger Reihen für bestimmte Gruppen von Körpern beschränken muß. Wählt man z. B. als die drei beliebigen Stoffe Zink, käufliche Salpetersäure, Kupfer, so findet man, daß Zink negativ ist gegen die Salpetersäure, diese negativ gegen das Kupfer und trotzdem das Zink nicht, wie zu erwarten wäre, stark negativ, sondern im Gegenteil stark positiv gegen das Kupfer, sodaß also nicht einmal das Vorzeichen stimmt. Nimmt man dagegen Zink, Kupfer und Platin,

[1] H. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **7**. 337. 1879; auch Wiss. Abh. **1**. 855. Wenn E die elektrische Differenz, R der Radius der (kreisförmig gedachten) Platten, e ihr Abstand (also die ideelle Dicke der Doppelschicht) und P das volle Potential nach der Trennung ist, so ist $P=\frac{1}{8}RE/e$, also für $R=10$ cm, $e=0\cdot000001$ mm, das 12 millionenfache von e.

so findet man Zink positiv gegen Kupfer, dieses positiv gegen Platin und entsprechend das Zink stark positiv gegen Platin.

Eine der Gruppen von Stoffen, welche sich in eine Spannungsreihe ordnen lassen, bilden die Metalle mit Anschluß einiger ihrer Superoxyde und Schwefelverbindungen. Man kann diese Körper mit VOLTA als Leiter erster Klasse bezeichnen im Gegensatz zu den Leitern zweiter Klasse, zu denen alle übrigen Stoffe gehören. Spannungsreihen für die Leiter erster Klasse sind namentlich von VOLTA, SEEBECK, PÉCLET, MUNK, PFAFF[1] aufgestellt worden; sie stimmen im allgemeinen gut miteinander überein, einzelne Verschiedenheiten erklären sich durch die Geringfügigkeit der betreffenden elektrischen Differenzen, durch chemische Unreinheit, durch die Politur der Oberfläche u. s. w.; die Temperatur scheint keinen Einfluß auf die Reihenfolge zu haben, vorausgesetzt, daß in jedem Falle beide Körper die gleiche Temperatur haben. Durch Vereinigung der genannten Reihen erhält man mit Rücksicht auf die Zuverlässigkeit der einzelnen Beobachtungen folgende, von positiv zu negativ geordnete

Spannungsreihe der Leiter erster Klasse.

+			
Aluminium	Wismut	Kupfer	Platin
Zink	Neusilber	Silber	Palladium
Zinn	Messing	Gold	Schwefelkies
Kadmium	Quecksilber	Kohle	Braunstein
Blei	Eisen	Uran	Bleisuperoxyd
Antimon	Stahl	Tellur	—

Von Interesse ist es, diese Reihe mit derjenigen zu vergleichen, in welche sich die Metalle ordnen hinsichtlich ihrer Erregung durch Reibung; diese Reihe ist bekanntlich gerade für Metalle nicht leicht zu ermitteln, zumal sie von der Natur des Reibstoffes beeinflußt wird; am charakteristischsten dürfte die folgende Reihe sein, welche GAUGAIN[2] durch Reiben mit einer Mischung von Schwefel und Guttapercha erhalten hat (die durch Klammern verbundenen Stoffe verhalten sich annähernd gleich):

Aluminium	Blei	{Kupfer	{Quecksilber
{Kadmium	{Eisen	{Wismut	{Gold
{Zink	{Zinn	Antimon	{Palladium
		Silber	
		Platin	

Wesentlich anders ordnen sich die Metalle und übrigen Leiter erster Klasse an, wenn man aus ihnen eine Reihe bildet mit der Eigenschaft, daß durch Berührung mit einer und derselben Flüssigkeit der zuerststehende Körper am stärksten positiv, der nächste schwächer, einer der späteren bereits negativ und der letzte am stärksten negativ erregt wird. Man kann diese Reihen, obgleich sie offenbar eine ganz andere Bedeutung als die obigen haben, als Spannungsreihen der Metalle mit Flüssigkeiten (richtiger als Spannungsreihen der Leiter erster Klasse mit solchen zweiter Klasse) bezeichnen (nicht zu verwechseln mit den Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten, s. w. u.); für jede Flüssigkeit erhält man dabei eine teilweise abweichende Anordnung, und sogar bei Anwendung einer und derselben Flüssigkeit macht es nicht selten etwas aus, in welcher Konzentration u. s. w. man sie benutzt; da überdies die Reihenfolgen, wie sie von den verschiedenen Beobachtern aufgestellt werden, in den Einzelheiten stark abweichen, mögen Angaben darüber besser unterbleiben. Ganz besonders schwierig ist die

[1] A. VOLTA, GILB. Ann. **10.** 421. 1802. TH. SEEBECK, Abh. Berl. Ak. 1822. p. 295. J. C. E. PÉCLET, Ann. Chim. Phys. (3) **2.** 243. 1841. MUNK AF ROSENSCHÖLD, POGG. Ann. **35.** 55. 1835. C. H. PFAFF, POGG. Ann. **51.** 209. 1840. — [2] GAUGAIN, C. R. **59.** 493. 1864.

betreffende Feststellung für Wasser, weil es bei ihm ganz wesentlich auf den Grad seiner Reinheit ankommt und schon eine geringfügige Ansäuerung oder Lösungsmenge eines Salzes das Bild völlig umgestaltet; nur soviel läßt sich sagen, daß in äußerst reinem Wasser alle Metalle negativ werden, Platin sehr schwach, Zink verhältnismäßig stark.

Von den Spannungsreihen der Metalle mit Flüssigkeiten wohl zu unterscheiden sind die Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten. Hier handelt es sich nämlich um drei Kontaktkörper, nämlich zwei Metalle, die sich einerseits direkt berühren, andererseits in eine und dieselbe Flüssigkeit tauchen — ein Fall, mit dem wir uns bereits dem galvanischen Elemente nähern. Einige solche Reihen seien deshalb hier angeführt:

Spannungsreihen der Metalle in Flüssigkeiten.

Wasser	+ Zn	Pb	Sn	Fe	Sb	Bi	Cu	Ag	Au —					
Verd. Schwefelsäure .	+ Zn	Cd	Fe	Sn	Pb	Al	Ni	Sb	Bi	Cu	Ag	Pt —		
Verd. Salpetersäure .	+ Zn	Cd	Pb	Sn	Fe	Ni	Bi	Sb	Cu	Ag —				
Konz. Salpetersäure .	+ Cd	Zn	Pb	Sn	Fe	Bi	Cu	Sb	Ag	Ni —				
Cyankalium	+ Zn	Cu	Cd	Sn	Ag	Ni	Sb	Pb	Hg	Pd	Bi	Fe	Pt	C —

Es ist jedoch zu bemerken, daß man hierbei die Metalle gleichzeitig in die Flüssigkeit tauchen und möglichst rasch beobachten muß, da sonst wesentliche Veränderungen eintreten. Diese Reihen zeigen eine fast vollständige Übereinstimmung sowohl untereinander, als auch mit der eigentlichen Spannungsreihe der Metalle, das Zink steht meist an erster, Platin, Gold, Silber, Kohle meist an einer der letzten Stellen. Es ist dies auch nach dem Vorausgegangenen leicht verständlich; das Zink ist nämlich z. B. gegen Kupfer stark positiv, gegen die Flüssigkeit stark negativ, d. h. es empfängt von dem Kupfer positive Elektrizität und gibt negative an dieses ab; von der Flüssigkeit, d. h. von der andern Seite, empfängt es aber selbst negative Elektrizität, die es nun, als ob es seine eigene wäre, ebenfalls an das Kupfer weiter geben wird; d. h. dadurch, daß das Zink in Flüssigkeit taucht, steigert sich sein positiver Gegensatz zum Kupfer; dem steht nun freilich, wie man leicht verfolgen kann, andererseits eine Abschwächung gegenüber, da auch das Kupfer in die Flüssigkeit taucht, und durch sie negativ erregt wird; nun ist aber dieser Gegeneinfluß der geringere, und es folgt somit, daß die Spannungsreihe dieselbe bleibt und nur noch ausgesprocheneren Charakter erhält. Ausnahmen kommen jedoch nicht selten vor, wie denn z. B. in der letzten Reihe Zink und Kupfer unmittelbar aufeinander folgen, ihr elektrischer Gegensatz also größtenteils verwischt erscheint.

Was endlich die Metalle mit Gasen oder die Metalle in Gasen betrifft, so liegt der Schwerpunkt der betreffenden Untersuchungen in der Theorie und gehört demnach nicht hierher. Nur kurz sei auf zwei neuere Arbeiten hingewiesen. In einer exakten Untersuchung der Differenzen von Metallen in verschiedenen Gasen hat RIGHI[1] von der eigentümlichen Erscheinung Gebrauch gemacht, daß ultraviolette Strahlen benachbarte Körper, z. B. eine Platte und ein Netz (beide metallisch) auf gleiches Potential bringen können; man braucht nur die Ablenkung in dem mit der Platte verbundenen, vorher momentan zur Erde abgeleiteten Elektrometer zu messen, während durch das Netz ultraviolette Strahlen auf die Platte fallen. Die Reihenfolge der Metalle ist, wie sich zeigte, nicht allgemein die gleiche; z. B. wechselt die elektrische Differenz zwischen Platin und Kupfer beim Übergange von Luft zu Leuchtgas das Zeichen. Ganz neuerdings hat MAJORANA[2] systematische Versuchsreihen über den Voltaeffekt angestellt und u. a. auch den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit und den sehr tiefer Temperaturen

[1] A. RIGHI, Rend. Acc. Linc. (5) **1.** 860. 1889. — [2] Q. MAJORANA, ibid. (5) **9.** 132. 199. 1900.

(Metalle in Wasserstoff in einem von flüssiger Luft umgebenen Gefäße) studiert; in letzterem Falle ergab sich eine so gewaltige Verminderung der Differenz, daß MAJORANA schloß, sie möchte beim absoluten Nullpunkte ganz verschwinden.

Noch schwieriger als bei den festen Körpern, ja meist geradezu unmöglich, ist die Gewinnung von allgemeiner gültigen Reihen der Flüssigkeiten untereinander; derartige Reihen, wie sie vielfach aufgestellt worden sind, haben nur eine sehr beschränkte Bedeutung.

Was endlich die Gase und Dämpfe betrifft, so kann man diese, wie GROVE (s. oben) gezeigt hat, im Gegensatz zu den Flüssigkeiten, in eine Reihe ordnen, welcher die verschiedenartigsten untersuchten Gase angehören; noch mehr, in dieser Reihe nehmen auch die Metalle ganz bestimmte Plätze ein, und zwar nicht lauter verschiedene, sondern nur deren zwei, indem nämlich alle das Wasser zersetzenden Metalle, wie Zink, Blei u. s. w. an der Spitze, dagegen die Metalle, welche das Wasser für sich nicht zersetzen, z. B. Platin, Gold u. s. w. in der Mitte der Skala stehen. Diese selbst aber ist folgende:

Wasserzersetzende Metalle	Alkohol	Wasser nicht zersetzende Metalle	Superoxyde
Wasserstoff	Äther	Stickstoff	Jod
Kohlenoxyd	Ölbildendes Gas	Kohlensäure	Brom
Phosphor	Ätherische Öle	Stickoxyd	Chlor
Schwefel	Kampfer		

Wenn hiernach schon die Aufstellung von Spannungsreihen mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, so wird dies in wesentlich erhöhtem Maße bei den Versuchen, Zahlenwerte für die elektrischen Differenzen von Körpern zu erhalten, der Fall sein. Man muß daher von den zahlreichen und mühseligen älteren Arbeiten auf diesem Gebiet sagen, daß ihre Ergebnisse nnr sehr geringen Wert haben; erst seitdem man die Versuchsbedingungen den inzwischen gewonnenen theoretischen Grundlagen entsprechend wählte, hatte man, wie in den elektrochemischen Artikeln gezeigt werden wird, besseren Erfolg. An dieser Stelle wird es genügen, des historischen Interesses halber, die von R. KOHLRAUSCH erhaltenen Zahlen für Metalle gegeneinander anzugeben, wobei die elektrische Differenz zwischen Zink und Kupfer gleich 100 gesetzt ist; die rechts eingeklammerten Werte sind aus den Zahlen der ersten Kolumne durch Differenzenbildung berechnet.

Zink—Kupfer . . .	100	Eisen—Kupfer . .	32 (25)
Zink—Gold	115	Eisen—Platin . .	32 (32)
Zink—Silber	109	Eisen—Gold . .	40 (38)
Zink—Platin	123	Eisen—Silber . .	30 (31)
Zink—Eisen	75		

Die Übereinstimmung ist, wie man sieht, bis auf den Fall Eisen—Kupfer eine sehr befriedigende, Die Metalle verhalten sich also in der Tat so, wie es oben hypothetisch dargestellt wurde, d. h. man darf ihre elektrischen Differenzen nach Belieben addieren und subtrahieren; man nennt dieses Gesetz häufig das Voltasche Spannungsgesetz.

Voltasche Säule. Der Gedanke, die elektrische Differenz zwischen zwei Körpern dadurch zu steigern, daß man mehrere derartige Körperpaare aneinander reiht, liegt nahe. Man sieht aber sofort ein, daß er in dieser seiner einfachsten Form nicht zum Ziele führen kann; denn die Wirkung der Berührung des Körpers A_1 mit dem Körper B_1 würde durch die Berührung von B_1 mit A_2 vollständig wieder aufgehoben werden. Ebenso vergeblich würde es sein, aus drei oder mehr verschiedenen Metallen eine Säule aufzubauen, weil diese, gleichviel ob jedes der Metalle nur einmal oder wiederholt in der Säule vorkommt, lediglich diejenige Wirkung liefern würde, welche man auch schon durch Berührung der beiden äußersten Körper miteinander erzielen würde. Um also die

Spannungen zu summieren, muß man mindestens drei verschiedene Stoffe periodisch aufeinander folgen lassen, und von diesen muß mindestens einer ein Leiter zweiter Klasse sein. Demgemäß baut sich die Voltasche Säule[1] aus Scheiben von Kupfer, Zink und angefeuchtetem Tuch auf, analoge Apparate können aber selbstverständlich aus zahlreichen anderen Kombinationen von Stoffen gebildet werden. Eine vollständige Voltasche Säule muß, wenn sie z. B. mit Kupfer, Zink, Tuch beginnt, auch wieder mit Kupfer, Zink, Tuch enden, d. h. sie muß, wenn man eine einmalige Folge dieser drei Stoffe als Element bezeichnet, aus einer bestimmten Anzahl vollständiger Elemente bestehen. Sinn und Stärke der Ladung lassen sich alsdann ohne weiteres übersehen. Da nämlich Kupfer negativ gegen Zink, Zink negativ gegen Wasser und Wasser negativ gegen Kupfer ist, so wird das Kupferende der negative Pol, das Tuchende oder, wie man es auch nennen kann, da das diesem Ende nächste Metall Zink ist, das Zinkende der positive Pol der Säule sein. Da ferner der Potentialüberschuß der zweiten Kupferplatte über die erste gleich p ist, wenn man hierunter die Summe der drei Wirkungen: Zink—Kupfer, Wasser—Zink, Kupfer—Wasser versteht, so ist der Potentialüberschuß der $n$ten Kupferplatte über die erste gleich $(n-1)p$. Hierzu kommt nun, wenn die Säule aus n-Elementen besteht, noch die Wirkung der letzten Zink- und Tuchscheibe, die π heißen möge. Es ist dann die Potentialdifferenz der Säulenenden

$$P = (n-1)p + \pi \quad .$$

Das Charakteristische der hier gewählten Anordnung ist dies, daß nirgends das eine Metall ohne das andere auftritt. Dies wird dagegen der Fall sein, wenn man die unterste Kupferplatte fortnimmt und auf die oberste Tuchplatte legt; man hat dann eine Säule, die, wenn man nach wie vor Kupfer, Zink, Tuch als ihr Element betrachtet, nicht mehr vollständig ist, sondern unten mit zwei Bruchstücken eines Elementes beginnt und oben mit einem solchen Bruchstück endet; einer Säule, welche jedoch vollständig ist, wenn als ihr Element nunmehr die Kombination Zink, Tuch, Kupfer angesehen wird. Diese Säule unterscheidet sich nun von der ursprünglichen ganz wesentlich dadurch, daß jetzt das Zinkende der negative, das Kupferende der positive Pol ist. Dieser Gegensatz hat vielfach eine gewisse Verwirrung hervorgerufen, und sie wird noch gesteigert durch den Umstand, daß man auch andere Anordnungen, nämlich solche, die überhaupt unvollständig sind, treffen kann und aus praktischen Gründen vielfach trifft. Setzt man nämlich auf die oberste Tuchplatte der ersten Anordnung noch eine Kupferplatte, sodaß die Säule nunmehr je n Zink- und Tuchscheiben, aber $n+1$ Kupferscheiben enthält, so wird einfacher als oben

$$P = np \quad ,$$

und die Enden unterscheiden sich jetzt an und für sich, da sie beide aus Kupfer bestehen, gar nicht mehr. Endlich erhält man eine weitere Abänderung, welche eine früher sehr beliebte Form der Säule darstellt, indem man in der letzten Anordnung auf die oberste Kupferplatte noch eine Zinkplatte legt. Die Spannung der offenen Säule wird hierdurch noch etwas gesteigert, die der geschlossenen aber nicht, da, wenn man die Enden durch einen Draht verbindet, nach dem Voltaschen Gesetz der Überschuß sich ausgleicht. Es ist unter diesen Umständen wichtig, sich von der mehr oder weniger zufälligen Gestaltung der Enden unabhängig zu machen und zu sagen: Dasjenige Ende der Säule ist das

[1] A. VOLTA, GILB. Ann. **6.** 340. 1800 und **10.** 389. u. 421. 1802. Die erste umfassende, jetzt aber längst als unklar und unhaltbar erkannte Theorie der Voltaschen Säule hat BIOT gegeben: Traité de phys. exp. et math. **2.** 478. 1816. Bei Gelegenheit des 100 jährigen Jubiläums der Voltaschen Säule sind einige zusammenfassende Arbeiten über sie erschienen, von denen namentlich: A. RIGHI, Volta e la pila (Como 1899) erwähnt sei; ferner Aufsätze von LUSSANA, PINTO und TIETZE.

positive, nach dessen Seite bei irgend einem innerhalb der Säule sich berührenden Metallplattenpaare die Zinkplatte gelegen ist; dasjenige, nach welchem hin die Kupferplatte liegt, ist das negative Ende.

Die Gesamtspannung einer Voltaschen Säule ist nur von der Zahl und Natur der Elemente abhängig, dagegen unabhängig von den Dimensionen und von den Beziehungen zur Umgebung, d. h. die Potentialdifferenz ist dieselbe, gleichviel, wie groß der Potentialwert selbst an irgend einer Stelle der Säule sein möge. Die beiden äußersten Grenzfälle sind offenbar der, in welchem die Säule vollständig isoliert ist, und derjenige, in welchem eines ihrer Enden, und zwar entweder das negative oder das positive mit der Erde verbunden ist. Im resten Falle ist das Potential (n Elemente und eine Kupfer-Endplatte angenommen) in der Mitte Null, am positiven Ende $\frac{n}{1}p$, am negativen $-\frac{n}{2}p$, im zweiten ist es am negativen Ende Null, am positiven np, im dritten endlich am positiven Ende Null, am negativen $-np$; in allen drei Fällen aber ist die Potentialdifferenz zugunsten des positiven Endes np. Komplizierter sind die Fälle, in denen die Säule mit einem Körper von begrenzter Kapazität in Verbindung gebracht wird; da aber dieser Fall gerade für die quantitative Untersuchung der Säulen, z. B. durch Verbindung mit einem Kondensator, von Wichtigkeit ist, mögen die Formeln hier Platz finden. Dabei sei C die Kapazität des Kondensators, K die Säule, P das Potential des mit dem Kondensator verbundenen positiven Pols, E die von dem Kondensator aufgenommene Elektrizitätsmenge, r die Nummer des neutralen Elementes, d. h. desjenigen, in welchem das Potential Null herrscht.

Erster Fall: Negativer Pol zur Erde abgeleitet.

$$P_1 = np \qquad E_1 = npC \qquad r_1 = 1 \quad .$$

Zweiter Fall: Isolierte Säule.

$$P_3 = \frac{n}{2} p \frac{K}{K+C} \qquad E_3 = \frac{n}{2} \frac{p}{\frac{1}{K} + \frac{1}{C}} \qquad r_2 = \frac{n}{2} \frac{K+2C}{K+C} \quad .$$

Dritter Fall: Säule, die mit der Erde verbunden und dann wieder isoliert wird:

$$P_3 = np \frac{K}{K+C} \qquad E_3 = n \frac{p}{\frac{1}{K} + \frac{1}{C}} \qquad r_3 = n \frac{C}{K+C} \quad .$$

Der dritte Fall geht natürlich mit der Zeit in den zweiten über. Zur Prüfung dieser Formeln hat namentlich ANGOT[1] zahlreiche Versuche ausgeführt, welche, so schwierig und heikel sie auch waren, doch vollkommen gelangen und die Theorie durchaus bestätigen. Es wurde einerseits die Elementenzahl der Säule, unabhängig hiervon aber auch ihre Kapazität variiert, und zwar letztere durch Einschieben mehrerer Metallscheiben ohne zwischenliegende Tuchscheiben; da überdies auch die Kapazität des Kondensators und Elektrometers bekannt war, konnten dessen Ablenkungen berechnet und die berechneten Werte mit den beobachteten verglichen werden; der unbekannten Ablenkungskonstante halber sind zum Zwecke dieser Vergleichung die Quotienten der Ablenkungen für nicht isolierten und isolierten Zustand der Säule gebildet. Auch die Lage des neutralen Elementes wurde ermittelt, und zwar experimentell in der Weise, daß bei isolierter Säule der Reihe nach die verschiedenen Elemente mit dem Elektrometerdrahte verbunden wurden und zugesehen wurde, bei welchem Elemente der Ausschlag verschwand bezw. zwischen welchen beiden er sein Zeichen wechselte,

[1] A. ANGOT, C. R. **78**. 1846. 1874; Ann. scient. Ec. norm. (2) **3**. 285. 1874.

in welch letzterem Falle aus dem Verhältnis der Ausschläge der noch hinzukommende Bruchteil von n entnommen werden kann. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung eine recht befriedigende.

Elementenzahl n	Kapazität der Säule K	Ablenkungen bei nicht isolierter Säule a_1	Ablenkungen bei isolierter Säule a_2	$a_1:a_2$ beobachtet	$a_1:a_2$ berechnet
10	3·57	15	1·3	11·5	12·7
20	4·83	35·5	3·8	9·4	9·6
30	5·89	53·5	6·6	8·1	8·1
40	6·27	71	9·4	7·6	7·6
50	6·84	75	10·4	7·2	7·1
66	8·6	112	19	5·9	5·8

n	Kapazität des Kondensators C	Kapazität der Säule K	Nummer des neutralen Elementes beobachtet	Nummer des neutralen Elementes berechnet
20	24·5	4·89	5	4·33
„	10·4	„	6	7·4
„	9·1	„	7	8
40	24·5	6·80	11	9·7
„	10·4	„	15·5	16·8
„	9·1	„	17	18·1
40	120	6·82	3	3·15
„	70·9	„	5	4·51
„	39·8	„	6	6·85
„	21·2	„	12	10·8
60	120	8·65	5	5·03
„	70·9	„	8	7·52
„	39·8	„	12	11·7
„	21·2	„	19·5	18·4

Auch die übrigen für die Voltasche Säule giltigen Beziehungen sind vielfach experimentell geprüft worden. So die Unabhängigkeit der Wirkungen von der Plattengröße; bei drei Säulen von je 16 Elementen aus Zink, Kupfer und mit Aluminiumsulphat befeuchteten Lappen, bei welchen die Plattenoberflächen sich wie 1:3·1:153·2 verhielten, waren die Ablenkungen bezw. 75°, 71·6°, 76·6°; die beiden letzten Zahlen stimmen genau, die erste, welche der Kleinheit der Platten wegen etwas unsicher ist, stimmt annähernd überein. Ferner läßt sich leicht zeigen, daß die Ladung der Säule außerordentlich rasch vor sich geht, daß also schon nach einer äußerst kurzen Zeit die Wirkung nahezu ihren maximalen Wert annimmt. Nur wenn die zur Durchfeuchtung der Lappen benützte Flüssigkeit eine sehr schlecht leitende ist, dauert der Prozeß etwas länger. Während z. B. Salpetersäure bei momentaner Berührung die Ladung 82, nach 2 Minuten andauernder Berührung die Ladung 88 liefert, sind bei Anwendung der schlechter leitenden Glaubersalzlösung die entsprechenden Zahlen 69 und 84. Endlich hat man wiederholt geprüft, ob in der Tat, wie zu erwarten, die Potentialdifferenz der Pole proportional ist mit der Zahl der Elemente. Man erhält dabei eine sehr befriedigende Bestätigung dieser Erwartung, vorausgesetzt, daß man die Ablenkungen auf die ablenkende Kraft reduziert und die erhaltenen Zahlen, was nicht immer geschehen ist, richtig deutet. So zog PELTIER[1] aus folgender Versuchsreihe

[1] Siehe E. MASCART, Handb. d. stat. Elektrizität 2. 469.

Elementenzahl n	Ablenkung a	reduziert a'	$\frac{a'}{n^2}$
1	12°	15·6	15·6
2	24·5	61	15·3
3	35	144	16·0
4	45	253	15·8
5	55·5	393	15·7
6	64	536	14·9
7	73	734	15·0
8	83	1044	16·3
9	93	1349	16·6
10	103	1594	15·9

den Schluß, die Ladung der Säule sei dem Quadrate der Elementenzahl proportional; da aber sein Elektrometer derart graduierte, daß die ablenkende Kraft a' dem Quadrate der Ladung P proportional war, so ist der richtige Schluß der, daß P^2/n^2, also P/n konstant ist, d. h. die Spannung ist der Zahl der Elemente proportional.

Was die benutzten Materialien betrifft, so wird man natürlich eine desto stärkere Wirkung erhalten, je stärker schon jedes einzelne Element der Säule wirkt. Man wird also gut tun, Metalle zu wählen, die in der Spannungsreihe für Metalle in Flüssigkeiten (p. 180) möglichst weit auseinander liegen; es empfiehlt sich hiernach einerseits Zink, andererseits Platin, Gold, Silber, Kupfer. Da die drei ersten der letztgenannten Metalle zu kostspielig sind, um große Säulen aus ihnen aufbauen zu können, bedient man sich fast stets des Kupfers. Auch die Zwischenflüssigkeit, mit welcher man die aus Tuch, Wolle, Papier oder dergl. hergestellten Scheiben tränkt, spielt natürlich eine Rolle, erfahrungsgemäß jedoch in den meisten Fällen eine relativ unbedeutende; z. B. geben Wasser, Soda, Kochsalzlösung, Salpetersäure, chlorsaures Kali u. s. w. Wirkungen, die nur in engen Grenzen schwanken.

Die Voltasche Säule hat in der bisher betrachteten Form eine Reihe von Übelständen; sie ist mühsam aufzubauen, sie hält bei geringem Druck schlecht zusammen, während bei stärkerer Zusammenpressung der größte Teil der Flüssigkeit herausläuft, und sie büßt infolge von chemischer Veränderung der Materialien sehr bald ihre Wirkung mehr oder weniger ein, sodaß man sie nach jedem Gebrauch auseinandernehmen und seinerzeit wieder neu herrichten muß. Von diesen Übelständen frei sind die sogen. trockenen Säulen, die in verschiedenen Formen von BEHRENS, ZAMBONI, JÄGER u. a.[1] konstruiert und, da sie namentlich von ZAMBONI eingehend studiert wurden, auch ZAMBONIsche Säulen genannt werden. Auch diese Säulen enthalten in jedem ihrer Elemente außer zwei Metallen einen Leiter zweiter Klasse, nur daß derselbe wenigstens dem äußeren Anschein nach sich in trockenem Zustand befindet. Am bequemsten und beliebtesten ist gegenwärtig die Anwendung von unechtem Gold- und Silberpapier; man schichtet einige hundert oder selbst einige tausend kreisrunde Scheibchen aus diesen Stoffen in einer Glasröhre übereinander und preßt sie durch Metallscheiben, die zugleich die Röhrenenden schließen, stark zusammen; die elektrometrische Wirkung ist alsdann eine recht beträchtliche. Tatsächlich spielt aber auch hier die in dem Papier enthaltene und eventuell aus der umgebenden Luft aufgesaugte Feuchtigkeit eine entscheidende Rolle, wie sich durch zahlreiche Beobachtungen nachweisen läßt, z. B. dadurch, daß die Wirkung der Säule desto stärker ist, je feuchter die Luft ist, und daß man sie ganz aufheben kann, wenn man die Säule in eine Flasche mit Chlorcalcium bringt.[2] Kommt

[1] BEHRENS, GILB. Ann. **23.** 1. 1806. G. ZAMBONI, GILB. Ann. **49.** 41. 1815; **51.** 182. 1815; **60.** 151. 1819. JÄGER, GILB. Ann. **49.** 53. 1815; **50.** 214. 1815. — [2] P. ERMANN, GILB. Ann. **25.** 1. 1807.

sonach den trockenen Säulen ein theoretisches Interesse nicht in dem Maße zu, als man es ihnen anfänglich beimaß, so haben sie doch eine große praktische Bedeutung, insofern sie ebenso beständig sind, wie die feuchten Säulen unbeständig. Diese Eigenschaft macht sie zahlreicher Anwendungen fähig, so zur Konstruktion von Elektroskopen (s. o.). Die Beständigkeit ist eine so große, daß sie zur Demonstration zwar selbstverständlich nicht des Perpetuum mobile, aber doch sehr lange andauernder Bewegungen dienen können. Stellt man z. B. ein leichtes Metallpendel her, welches oberhalb des Unterstützungspunktes eine Fortsetzung hat und hier in einem Metallknopf endet, und stellt man zwei ZAMBONIsche Säulen beiderseits derart auf, daß bei den Schwingungen des Pendels der Knopf den beiden oberen, entgegengesetzten, Polen der Säulen abwechselnd nahekommt und somit eine Abstoßung erfährt, so erhält man einen Apparat, der bei geeigneter Aufstellung und Vermeidung von Erschütterungen Monate, ja selbst Jahre lang im Gang bleibt; schließlich erschöpft sich natürlich die elektrische Wirkung und damit die treibende Kraft.

Mit den Voltaschen Säulen, feuchten oder trockenen, kann man ganz dieselben Erscheinungen hervorrufen, wie mit den durch Reibungselektrizität wirkenden Maschinen, z. B. Anziehungen und Abstoßungen, Ladung von Kondensatoren, Funken, LICHTENBERGsche Figuren, chemische Wirkungen u. s. w. Damit ist die Identität der Berührungselektrizität mit der Reibungselektrizität im Prinzip außer Zweifel gestellt. Die Größe der Wirkung ist freilich aus den schon wiederholt angedeuteten Gründen eine sehr verschiedene, und namentlich die trockenen Säulen liefern im allgemeinen nur eine verhältnismäßig kleine Menge von Elektrizität. Derartige Messungen hat in neuester Zeit z. B. RIECKE[1] ausgeführt.

II. Galvanische Elemente.

Die Voltasche Anordnung stellt den historischen Typus der galvanischen Elemente dar; wir gehen nunmehr zur Betrachtung der gegenwärtig üblichen Formen der letzteren über. Eine naturgemäße Klassifikation für sie ergibt sich nach der Zahl der dabei beteiligten Leiter erster und zweiter Klasse; nennt man diese Leiter Glieder, so hätte man also zweigliedrige, dreigliedrige und viergliedrige Ketten (weiter zu gehen, hätte offenbar keinen Zweck). Die zweigliedrigen Ketten dürfen zunächst sicher nicht aus zwei Metallen (Leitern erster Klasse) aufgebaut sein; und auch für den Fall, daß sie aus einem Metall und einer Flüssigkeit (Leiter zweiter Klasse) bestehen, sieht man nach dem früher gesagten nicht ein, wie sie stromlieferungsfähig sein sollen, da die Wirkung zwischen Metall und Flüssigkeit durch die zwischen Flüssigkeit und Metall wieder aufgehoben werden müßte. Indessen haben ZAMBONI[2] und ERMANN[3] doch derartige Elemente konstruiert, die, wenigstens zu Batterien zusammengestellt, Ströme liefern, und zwar infolge von unsymmetrischer Gestaltung der Metallkörper, die z. B. einerseits in Form breiter Platten, andererseits in Spitzenform in die Flüssigkeit tauchen. Die Wirkung ist jedoch schwach und meist sogar dem Vorzeichen nach unsicher, wie denn z. B. Zinn oder Stanniol nach ZAMBONI auf der Spitzenseite, nach ERMANN aber auf der Plattenseite positive Elektrizität liefert. Auch die Elemente aus einem Metall und zwei Flüssigkeiten haben nur historisches Interesse. BECQUEREL[4] konstruierte beispielsweise ein solches, das er Sauerstoffelement nannte, das aus Platin, befeuchtetem kaustischem Kali und Salpetersäure bestand, und in welchem sich an dem Platin Sauerstoff aus dem Kali abscheidet.

[1] E. RIECKE, Gött. Nachr. 1883. p. 141. — [2] G. ZAMBONI, GILB. Ann. **60.** 170. 1819. — [3] P. ERMANN, GILB. Ann. **64.** 56. 1820. — [4] A. C. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. **23.** 244. 1823.

Hervorgehoben zu werden verdient, daß dieses Element das erste war, welches sich durch die, längere Zeit hindurch andauernde, Konstanz seiner Wirkung auszeichnete.

Es bleiben somit nur noch zwei Typen von Elementen übrig; die dreigliedrigen mit zwei Metallen (oder Kohle u. s. w.) und einer Flüssigkeit, und die viergliedrigen mit zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten. Beide bieten gewisse Vorteile dar, die Hauptrolle spielen aber zweifellos die viergliedrigen.

Inkonstante und konstante Elemente.

Es ist schon bei der Voltaschen Säule bemerkt worden, daß die von ihr gelieferten Ströme bald nachlassen infolge der chemischen Vorgänge, die in ihr auftreten, wenn sie geschlossen wird. Bei den der Praxis dienenden galvanischen Elementen ist dieser Punkt von ganz besonderer Wichtigkeit.

Bei einem aus Zink, verdünnter Schwefelsäure und Platin bestehenden, also dreigliedrigen Elemente, sinkt z. B. der anfangs kräftige Strom sehr bald auf Null herab, und zwar infolge der Zersetzung des Wassers; der in ihm enthaltene Wasserstoff scheidet sich an dem Platin, dem positiven Pole, ab und macht ihn elektromotorisch dem negativen, dem Zinkpole ähnlicher: die elektromotorische Kraft wird geringer. Man nennt diese Erscheinung Polarisation (s. d.) und die der ursprünglichen entgegenwirkende Kraft die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation. Dazu kommt noch, daß durch die Gasabscheidung auch der innere Widerstand erhöht wird; und da die Stromstärke sowohl mit abnehmender elektromotorischer Kraft als auch mit zunehmendem Widerstande abnimmt (s. Artikel Elektrische Ströme), so erklärt sich die beregte Tatsache, daß galvanische Elemente im allgemeinen inkonstant sind und daß es besonderer Einrichtungen oder besonderer Wahl der beteiligten Stoffe bedarf, um konstante Elemente zu erhalten. Jene können gewisse Dienste leisten, wo es sich um stets nur ganz kurze und vorübergehende Benutzung handelt oder die zu verwendenden Ströme sehr schwach sein dürfen; in allen andern Fällen muß man mit konstanten Elementen arbeiten.

Um dreigliedrige Elemente konstant zu machen, kann man verschiedene Mittel anwenden: Amalgamierung des negativen Metalles, damit seine Auflösung in der Flüssigkeit nur in dem eben notwendigen Maße stattfinde (Zink–Schwefelsäure-Element); Auflösung eines Stoffes in der Flüssigkeit, der leicht Sauerstoff abgibt, sodaß sich der sich abscheidende Wasserstoff sofort wieder zu Wasser oxydieren kann (Chromsäure-Element); Umkleidung des positiven Poles mit einem sauerstoffreichen Mantel, welcher leicht Sauerstoff abgibt und dadurch ebenfalls den Wasserstoff beseitigt (Kupferoxyd-Element). Man nennt solche Stoffe, welche die Polarisation der Elemente mehr oder weniger vollkommen verhüten, Depolarisatoren; sie können fest oder flüssig sein, letztere wirken im allgemeinen kräftiger, erstere finden daher meist nur bei Schwachstrom-Elementen Anwendung; in besonderen Fällen sind auch gasförmige Depolarisatoren benutzt worden.

Weit geeigneter, um Konstanz zu erzielen, sind aber naturgemäß viergliedrige Elemente, bei denen die beiden Flüssigkeiten entweder ihrem spezifischen Gewichte nach übereinander geschichtet oder aber durch eine poröse Scheidewand voneinander getrennt sind, sodaß, ohne daß die Strombildung verhindert wird, doch die direkte Vermischung der Flüssigkeiten sehr erschwert ist. Auch hier spielen die verschiedensten Depolarisatoren ihre Rolle (z. B. Kupfervitriol beim DANIELLschen, Salpetersäure beim GROVEschen Element).

Eine schließliche Grenze findet die Konstanz der Elemente natürlich immer in der Sättigung der das negative Metall auflösenden Flüssigkeit oder in der Erschöpfung des negativen Metalles selbst.

Für die Auswahl eines bestimmten Elementes zu einem vorliegenden Zwecke kommt eine ganze Reihe wichtiger Punkte in Betracht. Zunächst

die Inkonstanz oder Konstanz, wovon schon die Rede war. Sodann die Stärke der Wirkung, wenn von ihr die Erreichung des Zweckes abhängt; maßgebend hierfür sind vorwiegend die beiden Metalle, die in der Voltaschen Spannungsreihe möglichst weit auseinander liegen müssen, und für die sich daher einerseits Aluminium, Zink, Blei, andererseits Braunstein, Platin, Kohle, Silber und Kupfer besonders eignen; die Wahl der Flüssigkeit fällt hier weniger ins Gewicht und wird meist vorwiegend nach anderen Rücksichten zu treffen sein. Die räumliche Ausdehnung der das Element bildenden Stoffe ist zwar nach dem im vorigen Artikel Gesagten auf die elektromotorische Kraft des Elementes ohne Einfluß; wohl aber bestimmt sie neben der chemischen Natur dieser Stoffe den elektrischen Widerstand des Elementes (s. Artikel Elektrische Ströme) und damit auch die Stärke des erzeugten Stromes. Man wird hiernach, wenn der Widerstand klein sein soll (worauf es nicht immer ankommt), die Elemente in den Richtungen, in denen die Berührungsflächen der verschiedenartigen Stoffe verlaufen, möglichst ausgedehnt, in der darauf senkrechten Richtung möglichst kurz bauen müssen, außerdem aber dafür zu sorgen haben, daß nicht noch besondere Widerstände, z. B. der die beiden Flüssigkeiten des vierten Typus trennenden Schicht in mehr als nötigem Maße hinzutreten. Natürlich verstärkt man die Wirkung des weiteren, indem man mehr und mehr Elemente zu einer Batterie vereinigt; in welcher Weise dies zu geschehen hat, wird sich jedoch besser im Anschluß an die Lehre von der Verzweigung elektrischer Ströme darlegen lassen (s. Artikel Elektrische Ströme). Endlich kommen noch andere Punkte in Betracht, wie die Handlichkeit, Transportfähigkeit, die Vermeidung ätzender Säuren oder übler Gerüche, Preisfragen u. s. w.

Die äußere Form, welche man den Elementen und Batterien gegeben hat, ist eine sehr verschiedenartige. Die Säulenform knüpft direkt an die Voltasche Säule an, ihr zunächst steht die Stäbchenform, bei welcher die Flüssigkeit ebenfalls nur in der Durchfeuchtung fester Träger auftritt. Praktischer sind für Demonstrations- und ähnliche Zwecke die Trog- oder Tauchbatterien, bei denen die wirksamen festen Körper bei Beginn der Versuche in die Flüssigkeit hinabgelassen und am Schluß, bezw. nach jeder Beobachtung, wieder herausgehoben werden; es kann dabei entweder für jedes Element ein besonderer oder für alle ein gemeinsamer Trog benutzt werden, da die Flüssigkeit einen zu großen Widerstand hat, als daß sie durch die in letzterem Falle hergestellten Nebenverbindungen den elektromotorischen Prozeß beeinträchtigen könnte. Die größte Verbreitung aber haben die Becherelemente gefunden; sie bestehen aus einem gläsernen oder porzellanenen, zylindrischen oder parallelepipedischen Gefäß, der oder den betreffenden, in letzterem Falle event. durch eine poröse Wand (Tonzylinder, tierische Blase, Gewebe u. s. w.) getrennten Flüssigkeiten und den hineingestellten, gelegten oder gehängten festen Körpern, welche die Form von ebenen, zylindrischen oder spiralförmigen Platten, Stäben, Kreuzen oder lockeren Massen besitzen. Die Weiterführung der Elektrizität erfolgt entweder durch an den Polen angebrachte Quecksilbernäpfe, in welche Drähte tauchen, oder durch feste Metallbänder, mit denen die Drähte durch Klemmschrauben fest verbunden werden. Besondere Vorrichtungen, die zuweilen Anwendung finden, sind solche zum selbsttätigen Nachfüllen der durch Ausscheidung schwächer gewordenen oder zum Fortführen der durch Auflösung zu metallhaltig gewordenen Lösung, Vorrichtungen vom Charakter der „Rotations-Batterien“ und andere mehr.

Die Verbindung mehrerer Elemente zu einer Batterie kann in verschiedener Weise erfolgen; man vgl. hierzu den Artikel Elektrische Ströme (Verzweigung).

Die sorgfältige Behandlung der Elemente ist von großer Wichtigkeit. Metalle sind, sei es auf mechanischem, sei es auf chemischem Wege (verdünnte Schwefelsäure oder dgl.) blank zu erhalten; sollen sie amalgamiert werden, so

reibt man sie entweder direkt mit auf einem wollenen Lappen verteilten Quecksilber ein oder taucht sie in eine geeignete Quecksilberlösung (Chlorid, Nitrat u. s. w.) ein. Auch Kohle muß sorgfältig rein erhalten werden (abfeilen, erhitzen). Die Tonzellen müssen nach dem Gebrauch, um nicht zu rasch verstopft zu werden, in Wasser gelegt werden. Unnützes Geschlossenhalten ist bei allen Elementen zu vermeiden. Weiteres findet sich bei den einzelnen Typen.

a) Elemente mit einer Flüssigkeit.

Als negatives Metall (vgl. p. 182) dient fast durchweg Zink, eine Klassifikation ergibt sich also nach dem positiven Körper, als welcher Kupfer, Kohle oder andere Stoffe benutzt werden, sowie — in zweiter Linie — nach der benutzten Flüssigkeit.

Zink–Kupfer-Elemente. Bei VOLTA selbst und seinen direkten Nachfolgern bis etwa 1840 (CRUIKSHANK, HARE, FARADAY, YOUNG u. a.) wird reines Zink und reines Kupfer, sowie als Flüssigkeit schwache Salzlösung oder leicht angesäuertes Wasser benutzt; die Verschiedenheiten bestehen lediglich in der Form der Gefäße (Säulen-, Tassen-, Becher-, Trogapparate u. s. w.) und in der Form der Metalle selbst (Platten, Streifen, Spiralen, Zylinder u. s. w.). Die beiden ersten, wirklichen Fortschritte waren die Amalgamierung des Zinks durch STURGEON[1] einerseits und die Umgebung des Kupfers mit einem die Polarisation mildernden Mantel andererseits. Bei dem von POGGENDORFF[2] angegebenen Elemente besteht dieser Mantel aus feinem metallischen (z. B. elektrolytisch niedergeschlagenen) Kupferpulver (analog wirkt für Platin ein Mantel von Platinschwamm). Weit vollkommener ist aber der Zweck in dem LALANDEschen Elemente[3] (Flüssigkeit: Kali- oder Natronlauge) dadurch erreicht, daß der Mantel (oder sogar der positive Pol überhaupt) aus schwarzem Kupferoxyd besteht, welches an den sich an ihm abscheidenden Wasserstoff seinen Sauerstoff abgibt, ihn dadurch zu Wasser oxydiert und sich selbst zu Kupfer reduziert. In die Praxis konnte dieses Element ebensowenig wie seine EDISONsche Modifikation[4] (Säulenform) eindringen, weil die Oxydplatten nicht genügend haltbar waren und nicht leicht wieder in den Anfangszustand zurückgeführt werden konnten. Beides ist erst in der BÖTTCHERschen[5] Kette erreicht, und auf ihr fußt das unter dem Namen Kupronelement von UMBREIT und MATTHES in Leipzig fabrizierte Element, bei welchem in einem durch einen Kautschukdeckel zu verschließenden länglichen Glaskasten die poröse Kupferoxydplatte zwischen zwei Zinkplatten in 15—18 prozentiger Natronlauge hängt; um das Element zu regenerieren, wird das Plattensystem herausgehoben und einen Tag lang an einen trockenen, warmen Ort gestellt, wobei sich das Kupfer oder Kupferoxydul, das sich während des Gebrauchs gebildet hatte, von selbst wieder zu Kupferoxyd oxydiert.[6]

Von anderen Zink–Kupfer-Elementen, in denen die Wasserstoffgefahr mehr oder weniger beseitigt ist, seien noch erwähnt: die von FECHNER[7] (Kupfer mit Salmiak bestrichen, sodaß sich Chlorkupfer an ihm ansetzt), MOCENIGO sowie SKENE und KÜHMEIER[8] (Kupferscheiben, vertikal stehend, teilweise herausragend und in der eigenen Ebene rotierend, sodaß der Wasserstoff entweichen kann).

Zink–Kohle-Elemente. Zu den Leitern erster Klasse, d. h. zu denen, welche sich in die Spannungsreihe einordnen, gehören außer den Metallen nur noch wenige Stoffe (die sich übrigens sonst z. B. hinsichtlich des elektrischen

[1] STURGEON, vgl. POGG. Ann. **40.** 628. 1837. — [2] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **51.** 384. 1840. — [3] LALANDE, Elektrotechn. Ztschr. 1884. p. 233; C. R. **112.** 1253. 1891. — [4] EDISON, Elektrot. Ztschr. 1890. p. 377. — [5] E. BÖTTCHER, ibid. 1892. p. 205; 1893. p. 636. — [6] UMBREIT u. MATTHES, Sep.-Abz. Leipzig 1894; El. Ztschr. **17.** 572. 1896; vgl. auch E. JORDIS, Elektrochem. Ztschr. **7.** 469. 1901. — [7] G. TH. FECHNER, Maßbestimmungen. Leipzig 1831. p. 62. — [8] SKENE u. KÜHMEIER, El. Ztschr. 1884. p. 234.

Widerstandes meist entgegengesetzt wie die Metalle verhalten); unter ihnen spielt die Kohle wegen ihrer extremen Stellung in der Reihe und wegen ihrer Billigkeit die Hauptrolle. Es handelt sich, um sie in die Praxis einzuführen, nur darum, sie in einer haltbaren und zugleich der Depolarisation zugänglichen Form zu erhalten. Diese Bedingungen erfüllt die seit Bestehen der Gasanstalten überall habbare Retortenkohle, auch Retortengraphit genannt, wie sie sich an den heißesten Stellen der Gasretorten absetzt; neuerdings wird sie übrigens auch künstlich hergestellt. Sie ist fest und haltbar und doch so porös, daß sie dem Sauerstoff der Luft überall Zutritt zu dem sich abscheidenden Wasserstoff gewährt und so diesen unschädlich macht; zugleich hat die mit der Porosität gegebene große Oberfläche eine starke elektromotorische Kraft zur Folge. Soll die Depolarisation noch vollkommener eintreten, so ist es leicht, die Kohle mit einem geeigneten Mantel zu umgeben. Alles dies bringt es mit sich, daß unter den dreigliedrigen Elementen, also für Schwachstromzwecke, die Kohleelemente die verbreitetsten sind; je nach dem verwendeten Depolarisator und der elektromotorisch wirksamen Flüssigkeit haben sie verschiedene Vorzüge.

Für kurzdauernde, leidlich kräftige Ströme sehr geeignet ist die Chromsäurekette von BUNSEN.[1] Sie besteht aus amalgamiertem Zink und Retortenkohle in einer Lösung, die aus Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser zusammengesetzt ist; die Schwefelsäure ist die wirksame, die Chromsäure die depolarisierende Substanz. Die von BUNSEN selbst angegebene Mischung ist:

$$\text{Kaliumbichromat: Schwefelsäure: Wasser} = 1:2:12 \quad ,$$

sie ist später vielfach modifiziert worden (TROUVÉ 1 : 3 : 7, WEINHOLD 1 : 1 : 3); auch hat REYNIER[2] das Kalium- durch das billigere und kräftigere Natriumbichromat ersetzt, STEINMETZ[3] aber einen Zusatz von Salzsäure vorgeschlagen. Das Element ist in den verschiedensten Formen einzeln und zu Batterien vereinigt erhältlich; gewöhnlich enthalten sie eine Kohlenplatte mehr als Zinkplatten (z. B. 2 und 1, 3 und 2), die letzteren lassen sich herausheben und müssen tatsächlich nach Gebrauch stets herausgehoben werden (Tauchbatterien). Von Modifikationen seien noch die von POGGENDORFF, GRENET, DUCRETET erwähnt; andere sind schon von viergliedrigem Typus und folgen weiter unten. Eine eingehende Untersuchung der Chromsäurekette hat LANDMANN[4] gegeben.

Der in der Schwachstromtechnik, namentlich in der Telegraphie verbreitetste dreigliedrige Typus ist wohl der des Elementes von LECLANCHÉ.[5] Der Kohlekörper ist hier innerhalb eines Tonzylinders von Braunsteinpulver (Mangansuperoxyd) umgeben, oder es wird, wodurch die Tonzelle überflüssig wird, von vorn herein ein Gemisch von Kohle und Braunstein mit Hilfe von Schellack in feste Form gepreßt; negativer Pol ist Zink, Flüssigkeit konzentrierte Salmiaklösung. Die Kohle wird gewöhnlich als dicker Klotz oder Zylinder in der Mitte, das Zink als dünnes Stäbchen seitlich angebracht, zuweilen auch als Ring um die Kohle herumgelegt. Modifikationen sind die Formen von BEETZ (kleiner Typus), SCHÄFER und MONTANUS[6] (für stärkere Ströme), KEISER und SCHMIDT (Braunsteinbrikets), WOLFF[7] (unten offener, mit Braunsteinpulver gefüllter Kohlezylinder), ERFURTH („Standkohleelement", „Thor", „Helios", „Sternkohleelement") FRIEDLÄNDER[8] (Gefäß aus Isolit, Kohle mit einem besonderen aufgepreßten Manganmineral, kräftige Ströme) u. a. m. Eine eingehende Untersuchung des LECLANCHÉ-Typus rührt von DITTE[9] her. Verschiedene Zusätze, um die Bildung von Salz-

[1] R. BUNSEN, vgl. G. WIEDEMANN, Elektrizität **1.** 740 ff.; dort auch die ältere Literatur. — [2] REYNIER, El. Ztschr. 1885. p. 54. — [3] C. P. STEINMETZ, El. Ztschr. 1891. p. 261. — [4] LANDMANN, Verh. Ver. Bf. Gew. Fl. 1888. — [5] LECLANCHÉ, C. R. **87.** 329. 1878. — [6] SCHÄFER u. MONTANUS, El. Ztschr. 1890. p. 137. — [7] WOLFF, El. Ztschr. 1894. p. 123. — [8] FRIEDLÄNDER, C. Z. Opt. Mech. **20.** 97. 1899. — [9] DITTE, C. R. **116.** 812 u. 984. 1893; Ann. Chim. Phys. (7) **1.** 115. 1894.

krusten auf den Gefäßen und den Zinkkörpern zu verhindern, haben WOLFF (Kochsalz und Zinkchlorid), DIETRICH[1] (Glyzerin), BUSSE[2] („Calcidum") u. a. vorgeschlagen.

Gegenüber dem BUNSENschen und dem LECLANCHÉschen Elementen treten die übrigen dreigliedrigen Zink–Kohle-Elemente mehr in den Hintergrund. Erwähnt seien zwei von ihnen: das Element von MARIÉ-DAVY mit Quecksilberoxydsulfat und Wasser und die Kette von FITSCH mit Kaliumchlorat, Natriumchlorat und Salmiak in geeigneter Mischung.

Zu den dreigliedrigen Zink–Kohle-Elementen gehören auch fast alle bisher mit mehr oder weniger Erfolg konstruierten sog. Trockenelemente, bei denen die Flüssigkeit durch Aufsaugung in poröser Masse oder durch geeignete, sonst indifferente Zusätze in festen oder breiigen Zustand versetzt wird, sodaß sich die Elemente, ohne Schaden zu nehmen, transportieren lassen; ihr historisches Vorbild ist gewissermaßen die ZAMBONIsche Säule (p. 185). Die Hauptschwierigkeiten bestehen darin, die Elemente flüssigkeitsdicht zu machen und doch den Gasen das Entweichen zu gestatten (wenn man sie nicht im Innern absorbiert), sowie die Verhinderung des Austrocknens und Auskristallisierens. Erwähnt seien: das (wohl älteste) von SKRIWANOW (Kohlenplatte, darüber eine Paste von 10 Teilen Kochsalz, $^1/_4$ Teil Chlorsilber, 3 Teilen Kochsalz, dazu Zinkchlorid, darüber, durch eine Asbestscheibe getrennt, der Zinkkörper); WOLFF (Salmiaklösung mit Zusatz von Tonerdesulfat); HELLESEN, LUDWIGSEN (diese beide von SIEMENS & HALSKE fabriziert); ORTH und MEHNER (Kalkwasser mit manganigsaurem Kalk, sog. Weldonschwamm); GASSNER (Zinkoxyd, Salmiak, Gips und Wasser, als Depolarisator auch Eisenchlorid); HARTMANN und BRAUN (Chlorkalk mit Bleisuperoxyd und übermangansaurem Kali?); MEINECKE, fabriziert von OERLIKON (Silbernitrat); ferner JUNGNICKEL, GRAEF u. a. Untersuchungen über Trockenelemente rühren her u. a. von KREHBIEL, BIDWELL, UPPENBORN, EPSTEIN und von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.[3]

Andere dreigliedrige Elemente. Ihrer geringeren Wichtigkeit wegen seien nur einige Typen kurz aufgeführt:

SMEEsches Element[4] (zu den ältesten gehörig): Zink einerseits, mit Platinschwarz überzogenes Silber andererseits, dazwischen verdünnte Schwefelsäure; die Silberoberfläche ist gerauht, um den Wasserstoffbläschen die Abtrennung zu erleichtern. Eine bequeme Modifikation aus neuerer Zeit ist die EBNERsche: auf dem Boden Quecksilher mit Zinkstückchen, darüber 10 proz. Schwefelsäure, in diese hineinragend ein mit Platinschwarz überzogenes Bleiblech.

Zinn–Platin-Element von SKINNER[5]; Zinnamalgam, darüber Chromchloridlösung, in diese eintauchend Platin; es wirkt in warmen Raume recht kräftig und kann dann in der Kälte regeneriert werden.

Zink–Eisen-Element von LAFFARGUE[6]; Zink und Eisen in Natronlauge.

Die Chlorsilberelemente, welche fast gleichzeitig von PINKUS[7] einerseits und WARREN DE LA RUE und MÜLLER[8] andererseits konstruiert wurden, unterscheiden sich voneinander im wesentlichen nur dadurch, daß die Füllung dort mit Schwefelsäure oder Kochsalzlösung, hier mit Salmiaklösung erfolgt; positives Metall ist Zink (dort als Platte, hier als Zylinder), negatives ist Silber mit Chlorsilber (dort auf den Gefäßboden gestellter Silberbecher mit Chlorsilberfüllung, hier von Chlorsilber umgebener Silberdraht). Der aus dem Lösungswasser abgeschiedene Wasser-

---

[1] DIETRICH, El. Ztschr. 1895. p. 685. u. 736. — [2] BUSSE, El. Ztschr. 1896. p. 769. — [3] Die Literatur meist in der Elektrotechnischen Zeitschrift der letzten 15 Jahre; bei vielen Trockenelementen werden übrigens die Einzelheiten geheim gehalten; andere sind patentiert (vgl. die Patentschriften). — [4] A. SMEE, Phil. Mag. **16**. 315. 1840; POGG. Ann. **51**. 375. — [5] SKINNER, Phil. Mag. (5) **39**. 444. 1895. — [6] LAFFARGUE, La Nature **27**. 285. 1899. — [7] PINKUS, POGG. Ann. **135**. 167. 1818. — [8] C. WARREN DE LA RUE u. H. MÜLLER, POGG. Ann. **135**. 496. 1868; **157**. 290. 1876.

stoff reduziert, ehe er sich am Silber ansetzen kann, das Chlorsilber, bildet mit dem Chlor desselben Salzsäure, und das Silber scheidet sich als feines Pulver aus; hierdurch erklärt sich die Konstanz. Aus solchen Elementen haben WARREN DE LA RUE und MÜLLER kolossale Batterien aufgebaut; die größte bestand aus nicht weniger als 15000 Elementen. Auch mit Kali- oder Natronhydratlösung (SKRIWANOW) sowie mit Zinksulfatlösung sind Chlorsilberelemente betrieben worden.

Bleisuperoxydelement: Bleisuperoxyd und amalgamiertes Zink in verdünnter Schwefelsäure; nähert sich schon dem Typus der Sekundärelemente.

b) Elemente mit zwei Flüssigkeiten.

Zink–Kupfer-Elemente. Daniellsches Element.[1] Es ist dies nicht nur das (von einigen Vorläufern abgesehen) älteste, sondern auch das am häufigsten angewandte unter allen viergliedrigen Elementen. Es besteht aus Kupfer in Lösung von Kupfervitriol, Zink in verdünnter Schwefelsäure und einem die beiden Flüssigkeiten trennenden porösen Tonzylinder; das Zink wird als massiver Zylinder von kreis- oder kreuzförmigem Querschnitt, das Kupfer in Gestalt eines zu einem Zylinder zusammengerollten Blechs verwandt; das Zink wird amalgamiert, die Schwefelsäure nimmt man am besten 5 bis 10 prozentig (da sonst das Zink zu stark angegriffen wird) und erneuert sie öfters, die Kupferlösung möglichst konzentriert, bei längerem Gebrauch eventuell unter Nachschüttung von Salz; es ist vorteilhaft, erst die Säure in die Tonzelle und dann erst das Kupfervitriol in das Gefäß zu gießen; die Tonzellen sind nach dem Gebrauch längere Zeit hindurch in Wasser zu legen.

Die wichtigeren Modifikationen des DANIELLschen Elementes sind die von BECQUEREL (Zink in Lösung von Zinkvitriol, also von dem eigentlichen DANIELLschen Element, nachdem dessen Wirksamkeit einmal begonnen hat, gar nicht verschieden; BUFF[2] (Quecksilber mit allmählich sich auflösendem Zink am Boden des Gefäßes, darüber Lösung von Zinkvitriol, in dieses eintauchend eine durch eine Blase geschlossene Röhre mit Kupfervitriol, Kupferdraht); SIEMENS[3] (zwischen Kupfer und Zink Diaphragma aus Papiermasse, welche mit Schwefelsäure und dann mit Wasser behandelt und zuletzt stark ausgepreßt wird); CALLAUD[4] (Zinkring in Bittersalz oder Zinkvitriol); KRÜGER (Bleiplatte statt des Kupfers, sonst wie CALLAUD, Element der Deutschen Reichstelegraphie); MEIDINGER[5] (zwei sehr verbreitete Formen: 1. kleines Gefäß mit Kupferring, Kupfervitriollösung und hineinragender, mit Stücken desselben Salzes gefüllter Röhre steht am Boden des größeren mit Bittersalzlösung gefüllten und einen Zinkring enthaltenden Glases, 2. mit Stücken von Kupfervitriol gefüllte Sturzflasche, auf dem Rand des großen Glases aufsitzend und in das kleine Glas hineinreichend); Gravitationselement (unten Kupfer in Kupfervitriol, oben Zink in dem spez. leichteren Zinkvitriol); REYNIER (Natronlauge statt Schwefelsäure); POLLACKS[6] Regenerativelement (oben galvanisch verkupferte Kohle, unten Zink in Kochsalz- oder Salmiaklösung); ROSSET[7] (Zink in Chlorammonium, Kupfer in Ammoniumkuprat-Lösung, dazwischen eine Tonzelle mit Ferrocyankupferschicht); ferner VARLEY, MINOTTO, REMAK u. a.

Zink–Kohle-Elemente. Der wichtigste Vertreter dieser Klasse ist das (historisch aus dem später zu nennenden Groveelement hervorgegangene) vier-

---

[1] J. F. DANIELL, Treatise Roy. Soc. 1836. (1) 117; POGG. Ann. **42**. 272. — [2] H. BUFF, Ann. chim. Phys. **85**. 4. 1853. — [3] SIEMENS & HALSKE, POGG. Ann. **108**. 608. 1859. — [4] CALLAUD, vgl. DU MONCEL, Kosmos **20**. 94. 1861. Eine neuere Form von DELONG, Lum. él. **33**. 446. 1889. — [5] H. MEIDINGER, POGG. Ann. **108**. 602. 1859; vgl. auch DINGL. Journ. **219**. 63. 1876. — [6] POLLACK, El. Ztschr. 1886. p. 183. — [7] ROSSET, Bull. Soc. chim. (3) **25**. 541. 1901.

gliedrige (im Gegensatz zu dem gleichnamigen dreigliedrigen, p. 190) BUNSENsche Element.[1] Es besteht aus Zink in Schwefelsäure und Kohle in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht etwa 1·35); der aufsteigenden Dämpfe wegen kann das Element nur in Abzugskapellen aufgestellt werden, leistet dann aber vortreffliche Dienste. Die üblichsten Formen sind die von STÖHRER, von SIEMENS & HALSKE und LORENZ; sie zeichnen sich durch gute Anordnung und Kontakte bei der Zusammenstellung zu Batterien aus; immerhin muß man die Verbindungsstellen der Kohle mit dem fortleitenden Metall (Kupfer) häufig reinigen. Die zahlreichen Modifikationen bezwecken die bequemere Handhabung, bessere Ausnützung u. s. w.; es seien erwähnt: OPPERMANN (Molybdän-Salpetersäure, die an der Luft nicht raucht); LAHOUSE[2] (Quecksilberbisulfat); SOSNOWSKI[3] (Zink in Kali- oder Natronlauge, Kohle in einem Gemisch von Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure mit Wasser).

Andere Zink–Kohle-Elemente rühren her von NIAUDET[4] (Zink in Kochsalz, Kohle in Chlorkalk); DUN[5] (übermangansaures Kali), MORISOT[6] (Schwefelsäure mit Kaliumbichromat u. s. w.); MARIÉ DAVY (schwefelsaures Quecksilberoxydul) und MORTAUD.

Von den übrigen viergliedrigen Ketten ist die bekannteste und wichtigste das GROVEsche[7] Zink–Platin-Element, neben dem DANIELLschen das älteste viergliedrige; es besteht aus Zink in Schwefelsäure und Platin in rauchender Salpetersäure, getrennt durch eine Tonzelle; die Dämpfe sind auch hier unangenehm, das Platin aber natürlich reinlicher als die Kohle, und das Element daher dem BUNSENschen, wenn es auf den Preis nicht ankommt, vorzuziehen.

Ebenfalls mit Zink und Platin (platiniertem Silber) arbeitet das RENARDsche Element (Chlorchromsäure), das rauchlose GESSNERsche (Platin, mit Mohr überzogen, in einer Auflösung von Chromsäure in konzentrierter Salpetersäure, Zink in schwacher Salz- oder Schwefelsäure) und das KOOSENsche Bromelement.[8]

Sonst seien noch erwähnt:

Zink–Eisen-Element (HAWKINS u. a.) mit Schwefelsäure einer-, Salpetersäure andererseits; das Eisen verhält sich „passiv“ (löst sich nicht auf).

Zink–Quecksilber-Elemente (LATIMER, CLARK, HELMHOLTZ), worüber näheres bei den Normalelementen; ebenso über das Cadmiumelement.

Eisen–Kohle-Elemente (PONCI, ROWBOSHAM u. a.), in denen also das Zink durch Eisen ersetzt ist.

Ferner: Element mit Kalium-Amalgam und Braunstein (BEETZ); Element mit Aluminium und Kohle (FOSSATI); Siliciumeisen (UELSMANN).

Die viergliedrigen Ketten gewähren übrigens die Möglichkeit dasselbe Metall für beide Pole zu benutzen, wenn man nur verschiedene Flüssigkeiten für jedes wählt. Ja, man kann sogar dieselbe Flüssigkeit nehmen, wenn man sie in zwei verschiedenen Konzentrationen anwendet. Solche Ketten nennt man Konzentrationsketten; sie haben praktisch natürlich wegen ihrer Schwäche keinen Wert, um so größeren aber für die Theorie, da sich ihre Wirkung vorausbestimmen läßt (s. Elektrochemie).

Endlich ist noch ein Gedanke zu erwähnen, der schon vielfach in neuester Zeit namentlich von EDISON verfolgt worden ist: der Gedanke, die elektrische Energie direkt aus Kohle zu gewinnen, ohne dabei Metalle verbrauchen zu müssen, die doch selbst vorher erst aus ihren Erzen bei großer Hitze, d. h. unter Aufwand von Kohle, gewonnen werden müssen. Die Untersuchungen, die durch diesen Gedanken angeregt wurden, sind theoretisch höchst interessant, praktisch

---

[1] R. W. BUNSEN, POGG. Ann. **54.** 417; **55.** 265. 1842. — [2] LAHOUSE, El. Ztschr. 1889. p. 550. — [3] SOSNOWSKI, ibid. 1887. p. 233. — [4] NIAUDET, C. R. **89.** 703. 1879. — [5] DUN, El. Ztschr. 1886. p. 220. — [6] MORISOT, C. R. **121.** 251. 1895. — [7] W. R. GROVE, POGG. Ann. **48.** 300. 1839. — [8] J. H. KOOSEN, WIED. Ann. **23.** 349. 1884; vgl. auch KUGEL, Diss. Jena 1889.

aber bisher ohne nennenswerten Erfolg geblieben, und es wird auch vielfach die Meinung ausgesprochen, daß ein solcher überhaupt aus verschiedenen Gründen unwahrscheinlich sei.

Die älteste hierher gehörige Idee ist die von BEQUEREL (1855), Kohle in geschmolzenen Salzen zu oxydieren; darauf beruhen die Elemente von JABLOSCHKOW (1877), EDISON, KORDA (1895), BROOKS und JAQUES (1896). Ein Element, das für beide Pole Kohle benutzt, und zwar für den negativen gewöhnliche, für den positiven mit Bleisuperoxyd bedeckte Retortenkohle, wurde zuerst 1884 von TOMMASI und RADIGUET angegeben. Endlich hat COEHN (1896) gezeigt, daß Kohle in verdünnter Schwefelsäure Ionen zu bilden vermag und daraufhin ein Element gebaut mit einer Kohlenplatte als negativem und der positiven Platte eines geladenen Akkumulators als positivem Pol.

In naher Beziehung zu dem erörterten Problem stehen übrigens auch einige der jetzt folgenden Gaselemente.

c) Gaselemente.

Da nach p. 175 und p. 187 auch zwischen festen Körpern und Gasen elektrische Differenzen entstehen, sieht man die Möglichkeit ein, ein Gaselement zu konstruieren. Das erste derartige Element ist schon von GROVE[1] gebaut worden; es beruht darauf, daß mit Wasserstoff bedecktes Platin sich in einer Flüssigkeit negativ verhält gegen reines Platin; man hat hier gewissermaßen eine Platin-Wasserstoff-Kette vor sich. Da man den Wasserstoff erst hervorufen muß und dies am besten in der Weise tut, daß man einen Strom hindurchschickt, so hat man es eigentlich hier nicht mit einem Primär-, sondern mit einem Sekundärelement zu tun, das erst geladen werden muß. Die Ladung bringt es überdies mit sich, daß infolge der Elektrolyse der wässerigen Flüssigkeit nicht nur Wasserstoff an dem einen, sondern auch Sauerstoff an dem anderen Platin sich absetzt, wodurch sich die Wirkung erhöht. Die Polarisation, die man bei den gewöhnlichen Elementen zu beseitigen sucht, ist hier gerade die Stromquelle, weshalb die Elemente auch Polarisationsketten heißen. Aber man kann die Pole natürlich auch mechanisch mit den Gasen beladen, und dann sind es Primärelemente.

Die GROVEsche Gaskette besteht aus Platin, das mit Platinschwarz überzogen ist, und Schwefelsäure; sie hat die Form einer Flasche mit einem mittleren und zwei hohen seitlichen Hälsen, letztere für die Platinbleche und die Gase. Modifikationen aus neuerer Zeit sind die Elemente von KENDALL, Lord RAYLEIGH[2] (zwei Platindrahtnetze, eines mit Wasserstoff, das andre der Luft ausgesetzt) und MOND und LANGER[3] (als Träger der Platinbleche dienen zwei Gitter aus Antimonblei, die durch eine mit Schwefelsäure getränkte Gipsplatte voneinander getrennt sind.)

Die Chlorgasbatterie von UPWARD, gebaut von WOODHOUSE und RAWSON[4] beruht auf der Wirkung hindurchziehenden Chlorgases auf (nicht amalgamiertes) Zink. Zwischen dem glasierten Gefäß und dem Tonzylinder befindet sich luftdicht abgeschlossene Retortenkohle, in dem Tonzylinder Zink in reinem Wasser, das Chlorgas strömt aus einem Reservoir von unten in das Element ein, oben heraus in das nächste Element der Batterie u. s. w., das sich sammelnde flüssige Zinkchlorid wird durch ein Rohr abgeführt, die im letzten Element sich ansammelnde Luft durch einen selbsttätigen Ejektor; die Wirkung ist sehr stark und außerordentlich konstant. Trotzdem scheint der Betrieb wieder aufgegeben worden zu sein.

[1] W. R. GROVE, Phil. Mag. (3) **14.** 129. 1839; (3) **21.** 417. 1842; Trans. Roy. Soc. 1843 u. 1845. — [2] Lord RAYLEIGH, Proc. Cambr. Phys. Soc. **4.** 198. 1884. — [3] MOND u. LANGER, El. Ztschr. 1889. p. 454. — [4] WOODHOUSE u. RAWSON, Centralbl. f. El. **4.** 473. 1886.

Das Gaselement von BORCHERS[1] endlich, das theoretisch viel umstritten worden ist, bedient sich des Kohlenoxyds (Leuchtgas, Generatorgas) und der Luft als wirksamer Gase: jenes wirkt auf den Kupfer-, diese auf den Kohlenpol; die Flüssigkeit, in der beide stehen, ist mit Salzsäure angesäuerte Kupferchlorürlösung,

III. Untersuchungsmethoden.

Die wichtigste Größe, welche bei galvanischen Elementen zu bestimmen ist, ist ihre elektromotorische Kraft. Daneben kommen noch in Betracht: der innere Widerstand, die Stromkapazität und die Leistungskapazität; alle diese Größen sind nicht nur von Element zu Element verschieden, sondern auch für ein und dasselbe Element von besonderen Einflüssen (Dimensionen, Temperatur, Reinheit der Metalle, Konzentration der Lösungen u. s. w.) abhängig.

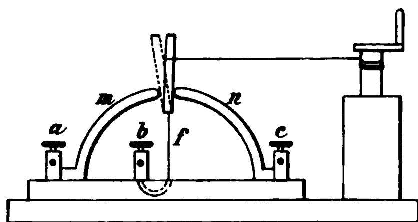
Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

Man drükt die elektromotorische Kraft entweder in absolutem Maße aus oder indem man die elektromotorische Kraft eines Normalelementes, z. B. eines DANIELLschen, als Einheit wählt; dementsprechend enthält auch die Aufgabe, die elektromotorische Kraft zu bestimmen, zwei verschiedene Aufgaben in sich, nämlich die Bestimmung absoluter elektromotorischer Kräfte und die Vergleichung elektromotorischer Kräfte. In ersterer Hinsicht ist zu bemerken, daß die absolute elektromotorische Kraft zwar direkt mechanisch (elektrostatisch) als Differenz von Potentialen definiert werden kann, daß sie aber meist indirekt definiert wird, nämlich als ihre Einheit diejenige, welche in einer Schließung vom Widerstande 1 den Strom von der Stärke 1 erzeugt, wo für Widerstand und Stromstärke absolute (elektromagnetische) Einheiten zu setzen sind (s. w. u.); nur ist diese Einheit für praktische Zwecke viel zu klein, und man rechnet daher nach ihrem Hundertmillionenfachen, für das man den Namen Volt eingeführt hat, und das der elektromotorischen Kraft eines Daniell ziemlich nahe steht. Auch bedient man sich für kleine Kräfte häufig des Ausdrucks „Millivolt“. Ferner ist zu betonen, daß, infolge der schon mehrfach erwähnten Vorgänge in den Elementen, die elektromotorische Kraft, insbesondere diejenige der sogen. inkonstanten Ketten, verschieden ausfällt, je nachdem ein starker, schwacher oder gar kein Strom hindurchfließt. Die zuverlässigste und einfachste Bedeutung werden die auf elektrometrischem Wege, d. h. bei offenem Element gefundenen Ergebnisse besitzen, ihnen zunächst stehen diejenigen galvanometrischen Methoden (bei denen man es also mit geschlossenen Stromkreisen zu tun hat), bei welchen im entscheidenden Augenblicke der durch das Element gehende Strom gleich Null ist (Kompensationsmethoden) und vorher wenigstens der Durchgang starker Ströme vermieden wird[2], in dritter Reihe stehen die eigentlichen Strommethoden, die unter Anwendung großer Widerstände, also entweder für Elemente von an sich großem Widerstand oder in Schließungen von großem Widerstand, recht brauchbar sein können und neuerdings ihrer Bequemlichkeit halber wieder mehr in den Vordergrund treten. Strommethoden mit kleinen Widerständen aber sind gänzlich zu vermeiden.[3]

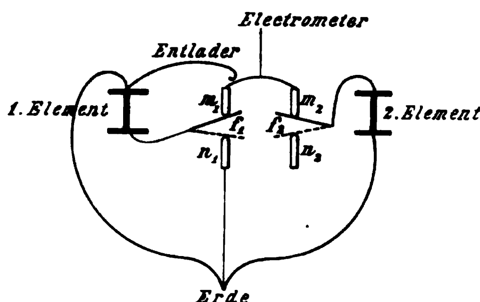
[1] W. BORCHERS, Ztschr. f. Elektrochemie **4**. 42. 1897. — [2] Eine direkte Vergleichung der elektrometrischen und der Kompensationsmethode hat v. ULJANIN (WIED. Ann. **27**. 657. 1886) durchgeführt und gefunden, daß letztere bei geeignetem Verfahren der ersteren nicht wesentlich nachsteht. Dagegen hat FR. STREINTZ (Wien. Ber. (2) **77**. 1878) bei seinen Messungen 10—15% Abweichen zu ungunsten der Kompensationsmethode erhalten. — [3] Über die bei diesen Methoden benutzten galvanischen Meßapparate sehe man in dem Art. Strommessung, über die Stromgesetze in dem Art. Elektrische Ströme nach.

Vergleichung elektromotorischer Kräfte. In systematischer Reihenfolge sind die wichtigsten Methoden die folgenden:

1. Elektrostatische Methode. Früher benutzte man vielfach das HANKELsche Elektrometer, jetzt hat man in den Quadrantelektrometern von THOMSON, KIRCHHOFF u. s. w. (s. o. Art. „Elektrometrie") ein weit empfindlicheres und zuverlässigeres Instrument. Man verbindet entweder die beiden isolierten Quadrantenpaare mit den isolierten Polen der Kette, oder man verbindet nur den einen Kettenpol mit dem einen Quadrantenpaar, während man den anderen Pol und das andere Quadrantenpaar zur Erde ableitet; man bestimmt den Ausschlag der konstant geladenen Nadel, und zwar einmal für das zu untersuchende Element, das andere Mal für das Normalelement; schließlich führt man die Reduktion der Ausschläge aus. Dabei kann man sich mit Vorteil des BEETZschen Schlüssels[1] bedienen; in Figur 39 ist derselbe skizziert, während Figur 40 zeigt, wie man zwei solche Schlüssel zu dem vorliegenden



Figur 39.



Figur 40.

Zwecke verwenden kann. Auch das Kapillarelektrometer ist in manchen Fällen sehr geeignet; da es aber keinen weiten Spielraum hat, d. h. nur kleine Kräfte zu messen gestattet, muß man den größten Teil der zu bestimmenden Kraft durch Gegenschaltung einer bekannten Kraft ausgleichen (OSTWALDs Kompensationsmethode, Kompensationselektrometer, s. Art. Elektrometrie).

2. OHMsche Strommethode. In die Schließung des Elementes E bringe man ein Galvanoskop und einen derartigen Zusatzwiderstand, z. B. einen Rheostaten, daß der Ausschlag der Nadel eine passende Größe erhält; alsdann ersetzt man das Element durch dasjenige, mit welchem es verglichen werden soll (elektromotorische Kraft e), und ändert den Zusatzwiderstand so ab, daß der Ausschlag wieder der frühere wird; ist der Widerstand der ganzen Schließung beim ersten Versuche W, beim zweiten w, so ist:

$$E : e = W : w \quad .$$

Nimmt man, was schon aus den eingangs erwähnten Rücksichten geboten ist, die Rheostatenwiderstände sehr groß, so kann man sie geradezu mit W und w identifizieren, unter Vernachlässigung des Widerstandes der Zuleitungsdrähte, des Galvanoskops und der Elemente selbst; für letztere kann man eventuell auch die vielfach bekannten Durchschnittswerte hinzufügen; die Genauigkeit des Resultats wird von dem Verhältnis der vernachlässigten Widerstände und von der Empfindlichkeit des Galvanoskops abhängen.

3. FECHNERS Strommethode. Statt des Galvanoskops muß man hier ein wirkliches Galvanometer einschalten, aus dessen Ausschlägen man die betreffenden Stromstärken I und i ableiten kann; es ist dann:

[1] W. BEETZ, WIED. Ann. **10.** 371. 1880.

$$\frac{E}{e} = \frac{IW}{iw};$$

W und w macht man wieder sehr groß, und es gelten dann wieder die obigen Erwägungen.

4. Fechners Methode der Summe und Differenz. Man schaltet die zu vergleichenden Elemente einmal in gleichem Sinne (+ —, + —) hintereinander ein, sodaß man die Summe, das andere Mal entgegengesetzt (+ —, — +) ein, sodaß man die Differenz ihrer Wirkungen erhält. Da der Gesamtwiderstand beidemal derselbe ist, hat man einfach:

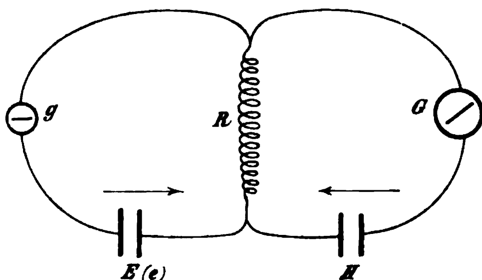
$$\frac{E+e}{E-e} = \frac{I}{i},$$

also

$$\frac{E}{e} = \frac{I+i}{I-i}.$$

Um der Gefahr zu entgehen, die bei manchen Elementen vorliegt, daß die elektromotorische Kraft des schwächeren Elementes durch die gegenwirkende des stärkeren beeinflußt werde, darf man nur kurz schließen und nur so schwache Ströme (also so große Widerstände) anwenden, daß das Galvanometer eben noch genügend große Ausschläge gibt.

Andere Strommethoden rühren von Poggendorff, Wheatstone, Raoult, Bosscha u. s. w. her.



Figur 41.

5. Kompensationsmethode von Poggendorff.[1] Die beiden Elemente E und e werden hier nicht direkt miteinander, sondern jedes mit einem an Stärke jedem von beiden überlegenen Hilfselement H verglichen. Die Anordnung und Stromrichtungen zeigt Figur 41; g ist ein Galvanoskop, G ein Galvanometer, der Rheostatenwiderstand R wird bei Einschaltung von E auf denjenigen Wert W und bei Einschaltung von e auf denjenigen Wert w gebracht, bei welchem der Strom links Null ist: sind alsdann die rechts erhaltenen Stromstärken I und i, so ist:

$$\frac{E}{e} = \frac{IW}{iw}.$$

Sind die gefundenen Rheostatenwiderstände zu klein im Interesse der Genauigkeit oder die Ausschläge des Galvanometers zu groß, so schaltet man noch rechts einen Widerstand w_0 ein, der aber in die Formel natürlich nicht eingeht; auch kann man zur Kontrolle Messungen mit verschiedenen w_0 ausführen und aus den gefundenen Zahlen die Mittelwerte bilden.

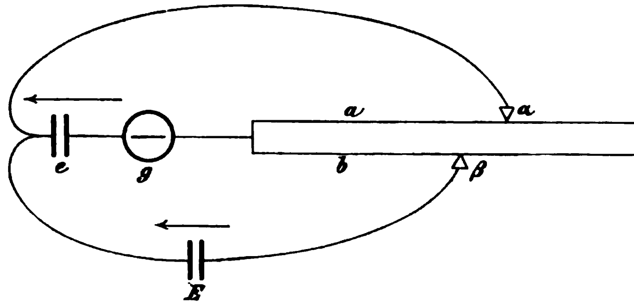
7. Kompensationsmethode von Bosscha[2] (Figur 42). a und b sind Platindrähte, welche links zusammenhängen, und auf denen die verschiebbaren Kontakte α und β ruhen; E ist das stärkere Element, welches konstant sein muß, e das schwächere, welches inkonstanten Charakters sein darf. Bei jeder Stellung von α gibt es eine bestimmte Stellung von β, bei welcher das Galvanoskop g

[1] Diese Methode hat zahlreiche Abänderungen erfahren, die aber nur zum geringsten Teil Verbesserungen sind. Die obige Anordnung wird am häufigsten benutzt und meist schlechthin Poggendorffsche genannt, ist aber auch schon eine Modifikation der ursprünglich von diesem angegebenen. J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. **54.** 161. 1841. — [2] J. Bosscha, Pogg. Ann. **94.** 172. 1855.

stromlos wird. Macht man zwei derartig zusammengehörige Stellungen von α und β ausfindig, und sind die entsprechenden Drahtlängen a_1 und b_1 bezw. a_2 und b_2, so hat man:

$$\frac{E}{e} = 1 + \frac{b_1 - b_2}{a_1 - a_2} \quad ,$$

oder auch, wenn man die Differenzen der beiden Einstellungen auf dem Drahte

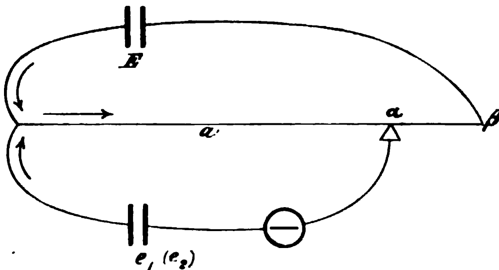


Figur 42.

a und der beiden Einstellungen auf dem Drahte b, auf die es offenbar allein ankommt, mit c und d bezeichnet:

$$\frac{E}{e} = \frac{c + d}{c} \quad .$$

Die Methode von DU BOIS-REYMOND[1] ist in ihrer ursprünglichen Form eine Modifikation der POGGENDORFFschen, der Punkt β ist dann ein fester Kontakt (Figur 43); macht man ihn beweglich, so verwandelt sie sich in eine Modifikation der BOSSCHAschen Methode. Im ersteren Falle nimmt man für E eine Hilfssäule, für e zuerst die eine, dann die andere der zu vergleichenden Ketten, schiebt α jedesmal so, daß das Galvanoskop stromlos wird, und hat



Figur 43.

$$e_1 : e_2 = a_1 : a_2 \quad .$$

Im zweiten Falle werden E und e direkt verglichen, für zwei verschiedene Stellungen von α die zugehörigen von β gesucht, und man hat wieder dieselbe Formel wie bei BOSSCHA.

Übrigens kann man sowohl bei POGGENDORFF als auch in der ursprünglichen DU BOIS-REYMONDschen Form die beiden gleichzeitig eingeschalteten Elemente (dort H und E, hier E und e) auch direkt miteinander vergleichen, wenn man die Widerstände im nicht kompensierten Zweige kennt; ist z. B. bei DU BOIS-REYMOND der Widerstand von E samt Zuleitungsdrähten W, so wird — hier ist natürlich nur ein Versuch nötig —

$$\frac{e}{E} = \frac{a}{W + a + b} \quad ;$$

[1] E. DU BOIS-REYMOND, Abh. Berl. Ak. 1862. p. 707; Arch. f. An. u. Phys. 1867. p. 419. Ähnlich H. PELLAT, Ann. Chim. Phys. (5) **24.** 5. 1881.

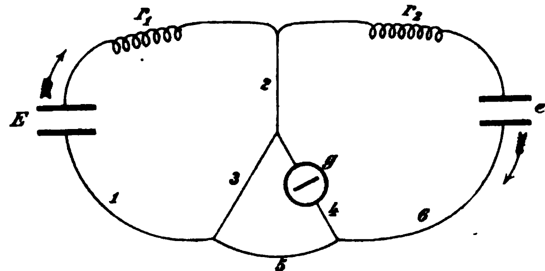
während aber in den vorhergehenden Formeln einfach die Drahtlängen eingeführt werden durften, müssen hier natürlich für *a* und *b* die wirklichen Widerstände gesetzt werden.

Eine eigenartige, auf der DU BOIS-REYMONDschen Schaltung beruhende Methode hat PAGLIANI[1] angegeben.

Kompensationsmethode von HOORWEG[2] (Figur 44). Die Anordnung geht aus der Skizze hervor. Bei einer bestimmten Einstellung des Rheostaten r_1 wird der Rheostat r_2 so eingestellt, daß der Zweig 4 stromlos ist, dann wird r_1 um den Betrag *a* verstellt und r_2 um denjenigen Betrag *b*, der den Zweig 4 wieder stromlos macht; es ist alsdann

$$\frac{E}{e} = \frac{b\,w_3}{a(w_2 + w_3)} \quad ;$$

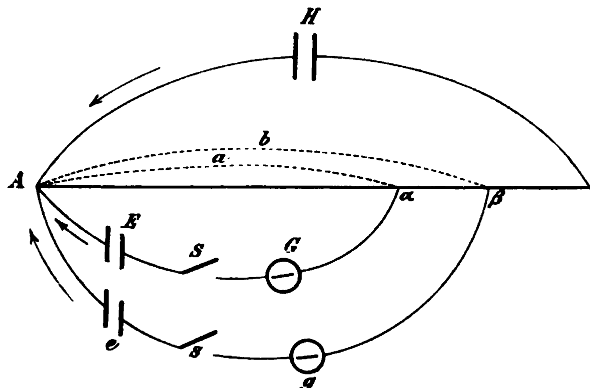
nimmt man überall gleich starke Platindrähte, so kann man für alle in dieser Formel vorkommenden Größen einfach die Drahtlängen setzen.



Figur 44.

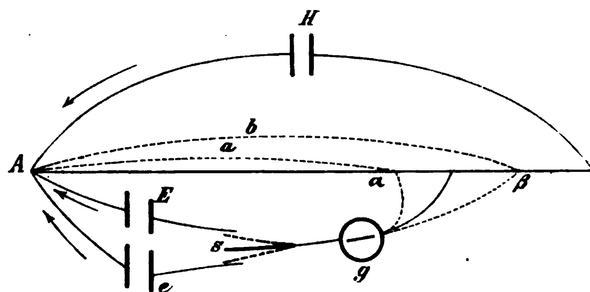
LATIMER CLARKS Potentiometer.[3] In Figur 45 ist *H* die (an Stärke überlegene) Hilfssäule, *E* und *e* sind die beiden zu vergleichenden Säulen, *G* und *g* zwei Galvanoskope, *S* und *s* zwei Schlüssel, alle Ströme gehen auf den Punkt *A* zu. Die Kontakte α und β werden so eingestellt, daß bei gleichzeitigem Schluß beider Schlüssel beide Galvanoskope stromlos sind. Es ist alsdann

$$\frac{E}{e} = \frac{a}{b} \quad .$$



Figur 45.

Will man mit einem einzigen Galvanoskop auskommen, so benutzt man die Anordnung von Figur 46, stellt den einzigen hier vorhandenen Kontakt zuerst so ein, daß, wenn der Doppelschlüssel *s* an den Zweig mit *E* angelegt wird, *g* stromlos wird, dann so, daß es bei dem Schluß des Zweiges mit *e* stromlos wird; die Formel ist dann wieder die obige. Nur muß man, um die vom ersten zum

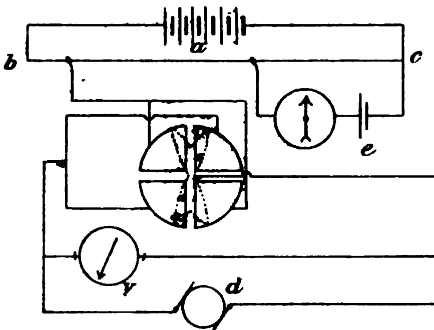


Figur 46.

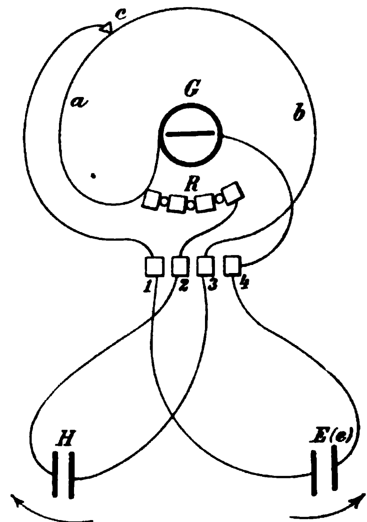
[1] S. PAGLIANI, Gazz. chim. it. **21.** 449. 1891. — [2] HOORWEG, POGG. Ann. **127.** 140. 1866. — [3] L. CLARK, Journ. of tel. engin. **2.** 20. 1873; Phil. Trans. **164.** 1. 1874; vgl. auch A. FLEMING (von dem auch der Name Potentiometer herrührt), Phil. Mag. (5) **20.** 126. 1885.

zweiten Versuche eingetretene Veränderung der Hilfssäule H zu eliminieren, nach dem zweiten noch einmal den ersten Versuch wiederholen und aus den beiden Längen a und a' das Mittel bilden. Als Widerstand AB benützt man, da ein Platindraht meist nicht ausreichen würde, zweckmäßig zwei Widerstandskästen, deren einer die Strecke von A bis zum veränderlichen Kontakt, deren anderer die Strecke von dort bis B darstellt, und nimmt, weil der Gesamtwiderstand AB konstant bleiben muß, aus dem einen Kasten immer diejenigen Stöpsel heraus, die man in den anderen hineinsteckt. Um zu sehen, ob die Batterienverhältnisse die Messung zulassen, tut man hier (wie übrigens auch bei einem Teil der früheren Methoden) gut, anfangs den ersten Widerstand einmal sehr klein, ein anderes Mal sehr groß zu machen; das Galvanoskop muß alsdann entgegengesetzte Ausschläge geben. Die CLARKsche Methode ist für viele Zwecke sehr brauchbar, z. B. für Bestimmung kleiner elektromotorischer Kräfte, für die Verfolgung der Änderungen solcher, für Spannungsmessungen (s. u.) u. s. w.

Ein Potentiometer für Wechselströme hat SWINBURNE[1] angegeben. Die Batterie a (Figur 47) liefert einen Strom in bc, der so verändert wird, daß das Normalelement e kompensiert ist, d ist eine Wechselstrommaschine, v der zu aichende Spannungsmesser; außerdem sind ein Differentialelektrometer (oder -Dynamometer) eingeschaltet. Auf die doppelt-fischschwanzförmige Nadel wirkt das Quadrat sowohl der Gleichstrom- als der Wechselstromspannung.



Figur 47.



Figur 48.

Benutzung des SIEMENSschen Universalgalvanometers.[2] Dieser Apparat (Figur 48) vereinigt in sich ein Galvanometer G, einen veränderlichen Kontakt c auf einem Platindrahte ab, eine Reihe R von Widerständen (1, 10, 100, 1000 Ohm oder SIEMENS) und eine Reihe von Klemmschrauben 1 bis 4, die beliebig verbunden werden können. Für den vorliegenden Zweck, der auf die Anwendung des Kompensationsverfahrens hinausläuft, werden die Stöpsel von R eingesetzt, der Stöpsel zwischen 3 und 4 herausgenommen, E zwischen 1 und 4, das Hilfselement H zwischen 3 und 2 (im angegebenen Sinne) eingesetzt und a auf Stromlosigkeit abgeglichen; ebenso wird mit e verfahren, die Messung mit E schließlich zur Kontrolle wiederholt, und es ist wiederum

$$\frac{E}{e} = \frac{a_1}{a} \quad .$$

[1] F. SWINBURNE, Phil. Mag. (5) **37**. 201. 1894. — [2] Näheres hierüber s. im Art. Strommessung.

Auch ein anderer SIEMENSscher Apparat, der Universalwiderstandskasten (s. w. u.), ist unter Hinzufügung irgend eines Galvanometers zu Anwendungen dieser Art überaus bequem.

Andere Modifikationen der Kompensationsmethode sind die von v. WALTENHOFEN[1], FUCHS[2], CARHART[3], welche letztere Voltameter statt des Galvanometers verwenden, PAALZOW[4], F. NEUMANN, NEGREANU (1897) u. s. w. Auch die Methode von J. REGNAULD[5] ist eine Kompensationsmethode, und zwar wird die zu bestimmende elektromotorische Kraft durch eine große Anzahl entgegengesetzt eingeschalteter Thermoelemente von Kupfer und Wismut, deren Lötstellen auf 0^0 und 100^0 erhalten werden, kompensiert; in Anbetracht der Natur der Thermoelemente kann diese Methode keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen.

In neuester Zeit hat die Kompensationsidee zu mehreren Apparaten von großer Vollkommenheit geführt, von denen hier wenigstens zwei angeführt seien: der in der Reichsanstalt von FEUSSNER[6] ausgearbeitete und der von RAPS[7] angegebene Kompensationsapparat von SIEMENS & HALSKE. Die Vorzüge dieser Apparate sind die Vermeidung von Schleifdrähten, die Benutzung von Widerständen und Kräften, die von der Temperatur nahezu unabhängig sind und eine außerordentliche Vereinfachung der Handhabung und Messung; die Empfindlichkeit geht bis zu einem Tausendstel, die Resultate sind meist direkt abzulesen, der Benutzungsbereich ist sehr weit. Eine Beschreibung der Einzelheiten läßt sich in Kürze nicht geben.

Methode der Arbeitsleistung. Es wird die von dem Strom i in der Zeit t erzeugte Wärmemenge W mittels eines Kalorimeters mit einer abgewogenen Wassermenge bestimmt: bedeutet a das Arbeitsäquivalent der Wärme, so ist

$$E = \frac{aW}{it} \quad .$$

Absolute Messung der elektromotorischen Kraft. Die relativen Messungen sind natürlich zugleich absolute, wenn die elektromotorische Kraft des Vergleichselements in Volt bekannt ist. Auch hier sind die elektrometrischen Methoden die vorzüglichsten; aber vielfach können auch die meisten angeführten, weit bequemeren galvanischen Methoden benutzt werden, nur müssen die betreffenden Widerstände und Stromstärken in absolutem Maße, also in Ohm und Ampère eingeführt werden. Bei einigen Methoden können die Formeln, unter Fortlassung des zweiten Proportionsgliedes, einfach übertragen werden, bei anderen muß man berücksichtigen, daß bei der Verhältnisbildung einzelne Faktoren wegfielen, daß diese jetzt beibehalten werden müssen und sich dadurch Messung und Rechnung etwas komplizierter gestaltet. So wird z. B. bei der einfachen Strommethode, wenn W der Gesamtwiderstand ist:

$$E = IW \quad ;$$

bei Einschaltung zweier Rheostatenwiderstände W und w und Messung der betreffenden Stromstärken I und i fallen die übrigen Widerstände heraus, und es wird

$$E = Ii\frac{w - W}{I - i} \quad ,$$

wobei es, falls eine Tangentenbussole benutzt wird, für die Genauigkeit vorteilhaft ist, die beiden Ausschläge etwa auf 35^0 und 55^0 zu bringen.

---

[1] v. WALTENHOFEN, DINGL. Polyt. Journ. **172.** 1864. — [2] P. FUCHS, WIED. Ann. **11.** 795. 1880. — [3] H. S. CARHART, SILL. Journ. (3) **27.** 374. 1884. — [4] A. PAALZOW, POGG. Ann. **135.** 321. 1868. — [5] J. REGNAULD, Ann. Chim. Phys. (3) **44.** 453. 1855. — [6] K. FEUSSNER, Ztschr. f. Instr. 1890. 117. — [7] RAPS, WIED. Ann. **55.** 737. 1895.

Während die Strommethoden wiederum nur für konstante Ketten brauchbar sind (für inkonstante nur bei Einschaltung sehr großer Widerstände und Benutzung eines empfindlichen absoluten Galvanometers), sind die Kompensationsmethoden auch für inkonstante Elemente tauglich; bei der POGGENDORFFschen Anordnung wird sehr einfach

$$E = IW \quad ;$$

bei der Anordnung von DU BOIS-REYMOND wird

$$E = Ca \quad ,$$

wo man den Faktor C bestimmt, indem man ein Element von bekannter, elektromotorischer Kraft e einschaltet. Auch das CLARKsche Verfahren[1] läßt sich in dieser Richtung ausbilden. Endlich ist auf die von Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK[2] benutzte, komplizierte, aber vortreffliche Anordnung hinzuweisen.

Seit der Entwicklung der Elektrotechnik gibt es übrigens Spannungsmesser, deren Skalen direkt die elektromotorische Kraft in Volts angeben und Voltmeter heißen. Abgesehen von dem größeren Widerstande, den sie haben, stimmen sie mit den entsprechenden Strommessern (Ampèremetern) überein, auf deren Beschreibung (Art. Strommessung) daher verwiesen sei. Genügt der Widerstand des Voltmeters für einen bestimmten Fall noch nicht, so tut man gut, einen 9fachen oder gar 99fachen Vorschaltwiderstand einzufügen; die elektromotorische Kraft ist dann das 10- bezw. 100fache der an der Skala abgelesenen.

Ein besonderes, hierher gehöriges Verfahren, das sich durch große Genauigkeit auszeichnen soll, hat in neuester Zeit LIMB[3] ausgearbeitet; es beruht auf der Idee, daß sich die durch Rotation eines Magneten in einer benachbarten Spirale induzierte elektromotorische Kraft (s. Art. Induktion) aus den Konstanten des Magneten und der Spirale sehr genau berechnen läßt. Die zu bestimmende elektromotorische Kraft eines Elementes oder einer Batterie kann man entweder durch die berechnete magnetelektrische kompensieren, oder besser man vergleicht beide mittels des Potentiometers von CLARK.[4]

Andere Bestimmungen.

Bestimmung von Potentialdifferenzen. Die elektromotorische Kraft ist die Summe aller in der Schließung wirksamen Potentialdifferenzen. In vielen Fällen ist es jedoch von Wichtigkeit, die einzelnen Glieder dieser Summe für sich kennen zu lernen, also ganz allgemein die Spannungsdifferenz zwischen zwei bestimmten Punkten der Schließung zu ermitteln. Zu diesem Zwecke verfährt man ebenfalls entweder elektrometrisch oder galvanometrisch. Im letzteren Falle läßt man von diesen beiden Punkten eine Zweigleitung ausgehen, schaltet in diese ein Meßinstrument ein und mißt Widerstand und Stromstärke in dem Zweigkreise. Am einfachsten gestaltet sich die Aufgabe, wenn das Instrument empfindlich genug ist, um einen großen Widerstand W der Zweigschließung zuzulassen, dann wird die gesuchte Potentialdifferenz P durch die Anlage der Zweigleitung nicht verändert, und man hat

$$P = iW \quad .$$

Bei kleinem Widerstand im Zweigschluß würde man aus dieser Formel zwar auch noch die Potentialdifferenz zwischen den beiden Verzweigungspunkten während der Existenz des Zweigschlusses finden, aber diese würde nicht identisch

---

[1] L. CLARK, a. a. O. und ferner: Trans. Roy. Soc. 1873; Journ. of tel. engin. **7.** 85. — [2] Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK, Trans. Roy. Soc. 1884. p. 411. — [3] LIMB, C. R. **118.** 1198. 1894; Journ. Phys. (3) **5.** 61. 1896; Ann. Chim. Phys. (7) **8.** 145. 1896. — [4] Weiteres über Methoden zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte s. bei Elektrochemie.

mit der gesuchten sein und kann unter Umständen sogar einen vollständig anderen Wert haben.

Man muß dann die vollständigere Formel

$$P = i\left(W + \frac{w_0\, w}{w_0 + w}\right)$$

anwenden, wo w_0 den Widerstand zwischen den beiden Punkten, w den übrigen Widerstand der Hauptschließung bedeutet; diese beiden Größen muß man also kennen.

Eine zwischen beiden stehende Methode ist die Kondensatormethode, bei der man die beiden Punkte mit den Belegungen eines Kondensators verbindet und diesen dann durch ein Galvanometer entladet.

Polspannung oder Klemmenspannung. Es ist dies diejenige Potentialdifferenz P, welche an den Polen eines Elementes (oder eines anderen Elektrizität erzeugenden Apparates) besteht. In ungeschlossenem Zustand oder bei großem Widerstande der Schließung ist sie mit der elektromotorischen Kraft identisch, andernfalls gilt das Verhältnis

$$\frac{P}{E} = \frac{W}{W + w_0} ,$$

wo W der äußere Widerstand, w_0 der des Elementes ist. Im übrigen ist über die Bestimmung der Klemmenspannung nach dem oben Gesagten nichts Neues hinzuzufügen.

Widerstand. Die Methoden, den inneren Widerstand von Elementen zu bestimmen, schließen sich eng an die für andere Körper, insbesondere für Leiter zweiter Klasse gegebenen Methoden an; es ist deshalb auf den betreffenden Abschnitt in dem Art. „Methoden zur Bestimmung von Widerständen" zu verweisen. Die Angaben, die über den Widerstand von Elementen gemacht zu werden pflegen, haben meist nur begrenzte Bedeutung, da sie nur für bestimmte Dimensionen, Beschaffenheit der Metalle, Kohlensorten, Konzentration der Lösungen, Temperatur u. s. w. gelten, und da der Widerstand überdies bei vielen Elementen in erheblichem Maße von der Stromstärke abhängt.

Arbeit, Effekt, Wirkungsgrad, Kapazität. Die von einem Element geleistete Arbeit in der Sekunde, also der Effekt oder die Leistung, ist, wenn e die elektromotorische Kraft, w der Widerstand, i die Stromstärke ist:

$$A = e\, i = i^2 w = \frac{e^2}{w} .$$

man kann sie also ermitteln, wenn man zwei der drei Größen e, i, w bestimmt hat; in absolutem Maße wird sie in Voltampère oder Watt ausgedrückt. Von diesem Effekt geht aber der Bruchteil, der durch das Verhältnis des inneren Widerstandes des Elementes zum Gesamtwiderstand gegeben ist, für die elektrische Wirkung verloren, und es bleibt als Nutzeffekt, wenn w_a der äußere Widerstand und e_a die Polspannung ist, nur übrig:

$$A_a = e_a\, i = i^2 w_a = \frac{e_a^2}{w_a} .$$

Das Verhältnis von A_a zu A nennt man den Wirkungsgrad (die Ergänzung desselben zu 1 den Zerstreuungsgrad) des Elementes; dafür sagt man zuweilen auch Güteverhältnis. Hiernach ist der Wirkungsgrad:

$$\gamma = \frac{A_a}{A} = \frac{w_a}{w} = \frac{e_a}{e} .$$

Außer der elektromotorischen Kraft, dem maximalen Nutzeffekt und dem Wirkungsgrad eines Elementes ist für dessen Charakterisierung schließlich noch

von Wichtigkeit seine Kapazität. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Stromkapazität, d. h. der ganzen, bis zur Erschöpfung gelieferten Elektrizitätsmenge, und der Arbeitskapazität, d. h. der ganzen bis zur Erschöpfung im äußeren Stromkreise nutzbar gemachten elektrischen Energie. Jene ist

$$C_a = \int i\,dt = I \cdot T \quad ,$$

(dt ein Zeitelement, während dessen die Stromstärke i ist, Integration über die ganze Zeit, I mittlere Stromstärke, T ganze Zeit); sie wird gewöhnlich in Ampère-Stunden angegeben. Die Arbeitskapazität hingegen ist

$$C_a = \int e_a\, i\,dt = (E_a I) \cdot T$$

($E_a I$ der Mittelwert aller Produkte $e_a i$); sie wird meist in Wattstunden angegeben.

Für die Praxis ist endlich noch ein bedeutungsvoller Punkt der Preis der von dem Element gelieferten Energie (Pfennige für die Kilowattstunde).

IV. Normalelemente; Zahlenangaben.

Unter Normalelementen versteht man galvanische Elemente von Eigenschaften, die erstens genau bestimmt sind und zweitens sich von Individuum zu Individuum sowie mit der Zeit — vorsichtige Handhabung vorausgesetzt — nicht ändern; die Änderung mit der Temperatur muß, wenn sie vorhanden ist, genau bekannt sein. Sie dienen nicht zur Stromerzeugung, sondern zur Zurückführung von elektromotorischen Kräften, Stromstärken u. s. w. auf absolutes Maß. Von den sehr zahlreichen in Vorschlag gebrachten Normalelementen — meist nur präzisierte gewöhnliche Elemente — haben sich nur wenige einen dauernden Platz erobert; diese wenigen genügen aber vollkommen, sodaß das betreffende Problem zur Zeit zu einem gewissen Abschlusse gebracht ist.

Zur Herstellung von Normalelementen dürfen nur Stoffe verwandt werden, die sich gut definieren lassen und nicht einmal so, ein andres Mal etwas anders ausfallen; hierin sind aber Flüssigkeiten den festen Körpern weit überlegen, man verwendet daher meist flüssige Pole, und zwar in Form von Amalgamen mit viel Quecksilber. Tonzellen u. dgl. sind möglichst zu vermeiden, die Flüssigkeiten (denn es handelt sich durchweg um viergliedrige Ketten) werden direkt miteinander in Berührung gebracht. Normalelemente dürfen nur offen (elektrometrisch) oder geschlossen mit sehr großem Widerstande benutzt werden.

1. Clarkelement.[1] Zink oder Zinkamalgam (90% Quecksilber), Zinksulfatlösung, Quecksilberoxydulsulfatlösung und Quecksilber. Gegenwärtig spielen vier verschiedene Formen des Elementes eine Rolle:

a) Die englische Form (Board of trade-Form), Figur 49. Zylindrisches Glas, auf dem Boden Quecksilber, darüber die Hg_2SO_4-Paste, darüber Zinksulfatkristalle, darüber Zinksulfatlösung; in letztere reicht der Zinkstab (amalgamiert), in das Quecksilber ein durch ein Glasrohr geschützter Platindraht hinab; Deckel ein verharzter Kork. Diese Form hat einige prinzipielle Schwächen und kann es gegenwärtig mit den andern Formen nicht mehr aufnehmen. Eine Verbesserung ist die ganz mit Kristallen angefüllte crystal-cell von CALLENDAR und BARNES.[2]

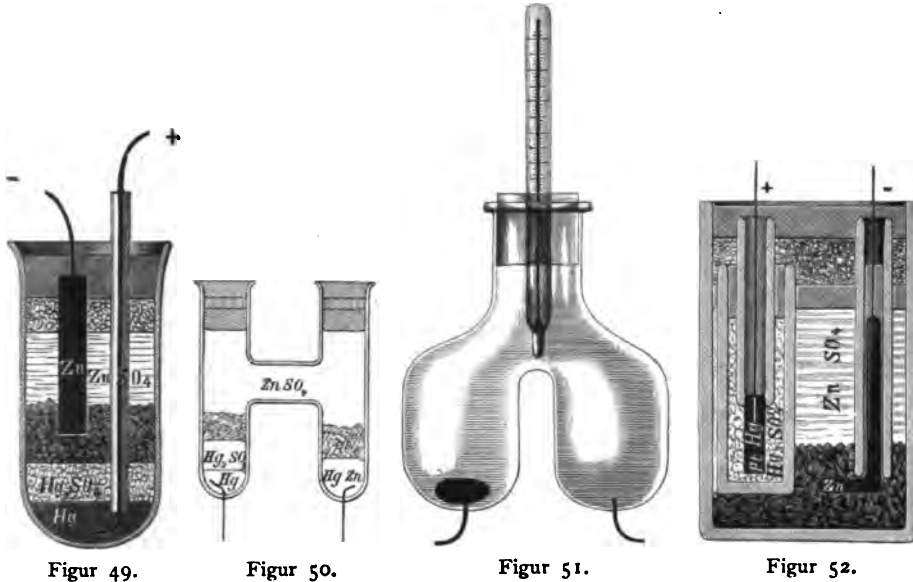
b) Die H-Form Lord RAYLEIGHS.[3] Zwei unten verschlossene Vertikalröhren, in halber Höhe durch eine etwas engere Horizontalröhre verbunden. Das übrige erläutert die Figur 50 zur Genüge (HgZn ist 90%iges Amalgam, das heißflüssig eingefüllt wird und dann erstarrt; Verschluß durch Paraffin, darüber Kork, darüber ein Harz).

---

[1] L. CLARK, Trans. Roy. Soc. **164.** 1. — [2] CALLENDAR u. C. BARNES, Electrician **39.** 638. 1897. — [3] Lord RAYLEIGH, Phil. Trans. Roy Soc. **175.** 411 u. **176.** 781; vgl. auch K. KAHLE, WIED. Ann. **51.** 174.

c) Die **Λ**-Form von KAHLE[1], Figur 51. Verbesserung der **H**-Form im Sinne besserer Verschluß- und Versandfähigkeit. Zwei unten verschlossene, vertikale Schenkel, die oben zu einem gemeinsamen Halse vereinigt sind; Verschluß durch Glasstöpsel mit eingelassenem Thermometer; unten sind Platindrähte eingeschmolzen. Die Füllung wird etwas verschieden gewählt für Stand- und Versand-Elemente.

d) FEUSSNERsche Form[2] (Figur 52). Ein durch Glasrohr geschützter Platindraht führt zu einem amalgamierten Platinblech (positive Elektrode), dieses steckt mit der es umgebenden Hg_2SO_4-Paste in einer Tonzelle (zum



Figur 49. Figur 50. Figur 51. Figur 52.

Schutze vor dem Zink); der Zinkstab steckt, soweit er nach unten verläuft, in einem Glasrohr, biegt dann aber frei um, ist hier amalgamiert und mit $ZnSO_4$-Kristallen bedeckt; den Rest des Gefäßes füllt $ZnSO_4$-Lösung aus. Deckel wie bei c). Bei vorsichtiger Wahl der Tonzelle und entsprechender Behandlung der **H**-Form ebenbürtig.

Endlich sei noch eine von NEGBAUER[3] vorgeschlagene Form sowie die Modifikation von GOUY[4] (Quecksilberoxyd) erwähnt.

Die neuesten Vorschriften für Clarkelemente findet man bei JÄGER und KAHLE von der Phys. Techn. Reichsanstalt[5], die auch die Clarkelemente prüft und beglaubigt.

Oberhalb 39^0 zeigt das Clarkelement ev. Umwandlungserscheinungen; die elektromotorische Kraft läßt sich dann aber durch Einbringen von $ZnSO_4$-Kristallen allmählich wieder auf den normalen Wert bringen.

2. Westonelement. Statt Zink und Zinksulfat enthält es Kadmium und Kadmiumsulfat und heißt deshalb auch Kadmiumelement; es hat den Vorzug sehr geringer Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur; es verhält sich zu andern Typen wie der Manganinwiderstand zu andern Widerständen, sodaß ihm als Normalelement vermutlich die Zukunft gehört. Das Kadmium ist als Amalgam anzuwenden, und zwar darf letzteres nicht mehr als

[1] K. KAHLE, WIED. Ann. **51.** 203. 1894. — [2] K. FEUSSNER, VOITS Samml. el. Vortr. **1.** Heft 3. p. 135. 1897. — [3] NEGBAUER, WIED. Ann. **44.** 766. 1891. — [4] M. GOUY, Journ. de Phys. (2) **7.** 532. 1888. — [5] W. JÄGER u. K. KAHLE, WIED. Ann. **65.** 926. 1898.

13 % Kadmium enthalten, da sonst infolge von Umwandlungserscheinungen die elektromotorische Kraft sich ändern kann; ferner darf nicht über 70° erhitzt werden.

Da die WESTON Electr. Instr. Co. das Patent auf die Kadmiumelemente besitzt, kommen andere Formen nicht in den Handel; indessen fertigt die Phys. Techn. Reichsanstalt für ihren Gebrauch eigene an, die den Vorzug haben, einen Überschuß von Kristallen und deshalb bei jeder Temperatur gesättigte Lösung von Kadmiumsulfat zu enthalten.

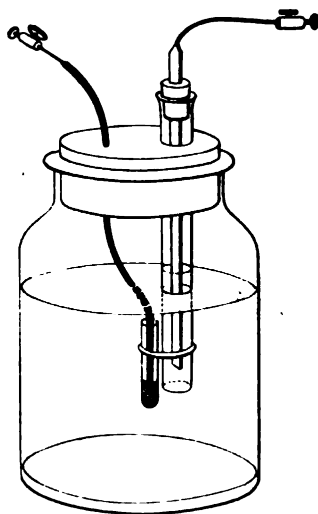
Die übliche Form der Westonelemente ist die RAYLEIGHsche **H**-Form.

Die neueste Untersuchung rührt von JÄGER und LINDECK[1] her. Auch Westonelemente werden von der Reichsanstalt geprüft und beglaubigt.

3. Daniellelement. a) Form von RAOULT[2] (Figur 53). Zwei zylindrische Gläser von 10 cm Weite und 12 cm Höhe sind etwas über die Hälfte, das eine mit Lösung von chemisch reinem Zinkvitriol (gleiche Teile Salz und Wasser), das andere mit konzentrierter Lösung von reinem Kupfervitriol gefüllt, die Glasdeckel enthalten je eine zentrale und je eine seitliche Durchbohrung, letztere einander zugewandt; durch jene ragen eine amalgamierte Zinkplatte bezw. eine Kupferplatte nicht ganz bis zu ihren oberen Rändern in die Flüssigkeit hinein, diese sind durch eine beiderseits eintauchende und durch angesiegelte Tonplatten verschlossene oder besser in umgebogene Kapillaren endende Röhre verbunden, die ebenfalls mit Zinkvitriollösung gefüllt und nach dem Gebrauch beiderseits durch Hähne abgeschlossen wird; in dem Gefäß mit Kupfer befindet sich endlich noch ein Porzellansieb mit Kristallen von Kupfervitriol.



Figur 53.



Figur 54.

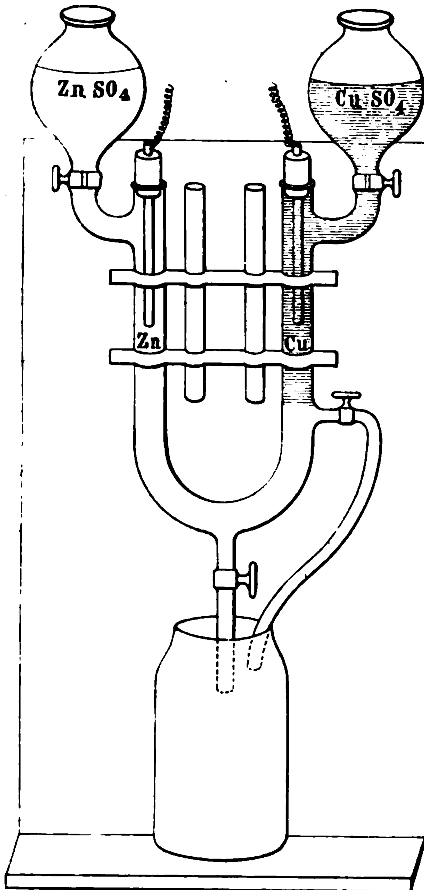
b) Form von KITTLER.[3] Von dem erstgenannten nicht wesentlich verschieden; amalgamiertes reines Zink in Schwefelsäure von 1·075 spec. Gew. bei 18° C., reines Kupfer in Kupfervitriol von 1·195 spez. Gew.

c) Form von LODGE[4] (Figur 54). In ein Glas mit verdünnter Zinkvitriollösung taucht eine unten offene, einen Zinkstreifen enthaltende Glasröhre, mit ihr zusammengebunden ist eine oben offene, ganz eintauchende Röhre, in deren Kupfervitriol-Kristalle ein oberhalb isolierend umhüllter Kupferdraht durch den Deckel hineinragt; nach dem Gebrauch wird die zweite Röhre mit ihrem Rande aus der Lösung emporgehoben, sie kann sogar, einmal befeuchtet, auch während

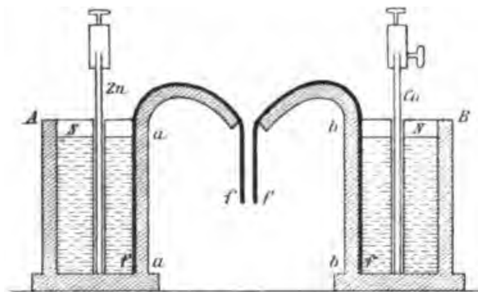
[1] W. JÄGER u. S. LINDECK, DRUDES Ann. **5.** 1. 1901. — [2] RAOULT, Ann. Chim. Phys. (4) **2.** 345. 1864. — [3] KITTLER, WIED. Ann. **17.** 871. 1882. — [4] O. LODGE, Phil. Mag. (5) **5.** 1. 1878.

des Gebrauchs oben bleiben, die Feuchtigkeit vermittelt alsdann die Wirkung; auch kann die unten offene Röhre in eine Spitze ausgezogen werden.

d) Trockenes Daniellelement von Beetz.[1] Feiner Alabastergips wird einerseits mit konzentrierter Kupfervitriollösung, andererseits mit konzentrierter Zinkvitriollösung zu der bei Abgüssen gebräuchlichen Konsistenz angerührt. Eine U-Röhre von 4 mm Durchmesser und 22 cm Schenkellänge wird zum einen Teil mit dem einen Brei und, nachdem er erstarrt ist, zum andern Teil mit dem anderen Brei angefüllt, sodaß sie sich unmittelbar berühren. Vor dem Erstarren wird in den Kupferbrei ein Kupferdraht, in den Zinkbrei ein Zinkdraht gesteckt und schließlich der oberste Teil jedes Schenkels mit Paraffin angefüllt. Die Beetzschen Elemente sind unter den verschiedensten Umständen sehr konstant und daher überall brauchbar, wo der sehr große Widerstand nichts schadet. Später wurden noch einige Änderungen angebracht, die Lösung etwas verdünnter genommen, die Zinkdrähte an der Spitze amalgamiert und im übrigen mitSchellack überzogen; auch hat Beetz kleine derartige Elemente zu sehr handlichen Batterien zusammengestellt.



Figur 55.



Figur 56.

e) Daniellelement von Fleming[2] (Figur 55). U-förmige Röhre mit Stöpseln für den unamalgamierten Zinkstab und den elektrolytischen Kupferstab, ferner mit Zuflußballons für Zinksulfatlösung (55·5 Teile Salz und 44·5 Teile Wasser, spez. Gew. 1·2 bei 20° C.) und Kupfersulfatlösung (16·5 Teile Salz und 83·5 Teile Wasser, spez. Gew. 1·1 bei 20° C.), ein Abflußrohr im unteren Teile, der vom Zinksulfat angefüllt ist (ebenso wie der eine Schenkel), ein zweites am anderen Schenkel an der Grenzschicht der beiden Lösungen; ist die Grenzschicht verschwommen, so läßt man etwas Kupferlösung ab und läßt zum Ersatz aus dem Ballon nachfließen. Beim Nichtgebrauch steckt man die Metallstäbe in die Röhren *a* und *b*.

f) Grotriansche Form[3] (Figur 56). Die starken Linien stellen Streifen von Filtrierpapier dar, die, mit den betreffenden Vitriolen getränkt, bei Annähe-

[1] W. Beetz, Wied. Ann. **22.** 402. 1884; **26.** 13. 1885. — [2] J. A. Fleming, Centralbl. f. Elektr. **8.** 711. 1886; **10.** 684. 1888. — [3] O. Grotian, El. Ztschr. **19.** 561. 1898. —

rung der Elemente zur Berührung kommen. Sehr kleiner Temperatureinfluß, Unempfindlichkeit gegen Kurzschluß.

Die übrigen noch vorgeschlagenen Normaldaniells sind von geringerer Bedeutung.

4. Kalomelelement von HELMHOLTZ.[1] An die Stelle der CLARKschen Paste tritt Chlorzinklösung (5—10$^0/_0$ig) mit fein gepulvertem Kalomel (Quecksilberchlorid). Füllung und Verschluß ähnlich wie beim Clarkelement. Das Element ist auch theoretisch besonders interessant (s. Elektrochemie).

5. Normalelement von WARREN DE LA RUE (s. o.). Zinkstreifen und Silberstreifen gehen durch den Paraffinstöpsel des Gefäßes hindurch, der Silberstreifen ist in Chlorsilber eingegossen und mit Pergamentpapier umhüllt; die Salmiaklösung im Mischungsverhältnis von 1:40.

Abänderung von GAIFFE.[2] Füllung mit Chlorzinklösung von 1·07 spez. Gew. Sonst wie oben.

Zahlenangaben.

Für Normalelemente kommt nur die elektromotorische Kraft in Betracht (Widerstand, Leistung, Kapazität spielen hier keine Rolle), diese aber als Funktion der Temperatur (eventuell auch der Konzentrationen). Alle Angaben bedeuten internationale Volt; t ist die Temperatur.

Clark- und Westonelemente sind in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt jetzt seit einem genügenden Zeitraum teils mit dem Silbervoltmeter, teils untereinander verglichen worden, um die Zuverlässigkeit der Ergebnisse zu gewährleisten; sie können daher als „Spannungsnormale" angesehen werden, zumal sich gezeigt hat, daß zwischen alten und neuen Individuen kein merklicher Unterschied besteht.

Normales Clarkelement (zwischen 0° und 30° gültig):

$$E_t = 1{\cdot}4328 - 0{\cdot}00119\,(t - 15^0) - 0{\cdot}000007\,(t - 15^0)^2 \quad ,$$

also bei

0°:	1·4492	17°:	1·4304
5°:	1·4441	18°:	1·4292
10°:	1·4386	19°:	1·4279
15°:	1·4328	20°:	1·4267
16°:	1·4316	25°:	1·4202

Westonelement der Reichsanstalt mit gesättigter Lösung (auch etwa zwischen 0° und 30°):

$$E_t = 1{\cdot}0186 - 0{\cdot}000038\,(t - 20^0) - 0{\cdot}00000065\,(t - 20^0)^2 \quad ,$$

also bei

0°:	1·0191	17°:	1·0187
5°:	1·0190	19°:	1·0186
10°:	1·0189	22°:	1·0185
15°:	1·0188	25°:	1·0184

Westonelement der Westongesellschaft (mit bei 4° gesättigter Lösung):

$$E = 1{\cdot}0190 \quad .$$

Für das Verhältnis Clark:Weston ergibt sich hieraus:

$$\frac{\text{Clark } (0^0)}{\text{Weston } (20^0)} = 1{\cdot}4228 \quad ; \quad \frac{\text{Clark } (15^0)}{\text{Weston } (20^0)} = 1{\cdot}4067 \quad ,$$

und für die Differenz

$$\text{Clark } (0^0) - \text{Clark } (15^0) = 0{\cdot}0164 \quad .$$

[1] H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 2. 980. — [2] GAIFFE, Centralbl. Elektrot. 8. 18. 1886.

Näheres über beide Elemente bei JÄGER und LINDECK.[1]

Nebenbei sei bemerkt, daß nach KLEMENČIČ[2] der Widerstand eines Westonelementes von der Westongesellschaft zwischen 147 und 177, von der Reichsanstalt zwischen 152 und 224 Ohm schwankt, d. h. von Individuum zu Individuum; bei demselben Individuum wächst er ein wenig mit der Zeit und mit der Temperatur.

Für die übrigen Normalelemente sind folgende Werte festgestellt:

FLEMING . . . . . $E = 1 \cdot 097$ bei 18°
KITTLER . . . . . $E = 1 \cdot 179$ bei 15°
(Temperaturkoeffizient: $+ 0 \cdot 0002$)
RAOULT . . . . . . $E = 0 \cdot 94$
v. HELMHOLTZ . . . . $E = 1 \cdot 074$ bei 20°
(Temperaturkoeffizient: $+ 0 \cdot 0001$)
GROTRIAN . . . . . $E = 1 \cdot 102$ bei 20°

Der wiederholt gemachte Vorschlag Ein-Volt-Normalelemente zu benutzen, die man durch Wahl bestimmter Konzentration der betreffenden Lösungen gewinnt, ist nicht durchgedrungen, da dies sehr unsicher und der Vorteil nicht groß genug ist.

Arbeitselemente.

Für die wichtigeren Arbeitselemente folgt hier eine Übersicht ihrer elektromotorischen Kraft E, ihres Widerstandes w (in Ohm), ihrer normalen und maximalen Stromabgabe (i und I in Ampère), ihres Maximaleffektes E^2/w (in Watt) und ihrer Strom- bezw. Leistungskapazität C_s bezw. C_a (in Ampère- bezw. Wattstunden). Die elektromotorische Kraft hat meist nur die Bedeutung eines Mittelwertes, da sie während des Gebrauchs oft erheblich sinkt, um während der Erholung wieder zu steigen u. s. w.; der Widerstand bezieht sich meist auf den oder die üblichsten Typen.

Kupronelemente.

Type	I	II	III	IV
E	0·8	0·8	0·8	0·8
w	0·06	0·03	0·015	0·0075
i	1	2	4	8
I	2	4	8	16
$\frac{E^2}{w}$	10·7	21·3	42·7	85·3
C_s	50	100	200	400

Preis der Kilowattstunde 6—8 Mk.

Chromsäureelement (nach MEYLAN).

$E = 1 \cdot 9$, allmählich auf $1 \cdot 7$ sinkend; $w = 0 \cdot 19$
$i = 6 \cdot 8$, „ „ $5 \cdot 5$ „
C_a (während 6 Stunden): 70 Wattstunden).

BUNSENsches Element (nach MEYLAN).

E (nach $^1/_4$ Stunde) $= 1 \cdot 87$; E (nach 30 Stunden) $= 1 \cdot 83$;
w (anfangs) $= 0 \cdot 04$; w (später) $= 0 \cdot 035$; w (nach 30 Stunden) $= 0 \cdot 110$;
i (nach $^1/_4$ Stunde) $= 1 \cdot 42$; i (nach 30 Stunden) $= 1 \cdot 24$;
$C_s = 42$ Ampèrestunden; $C_a = 70$ Wattstunden.

---

[1] W. JÄGER u. ST. LINDECK, WIED. Ann. 5. 1. 1901. — [2] J. KLEMENČIČ, WIED. Ann. 2. 848. 1900.

Andere Elemente.

Element	e	w	E/w = I	E^2/w
BARBIER (KEISER u. SCHMIDT)	1·55	0·9	1·7	2·6
BUNSEN (rauchende Salpetersäure)	1·94	0·24	8·1	15·5
„ (Salpetersäure von 1·38 spez. Gew.)	1·87	0·24	7·8	14·5
„ (Chromsäure)	2·03	0·67	3	6·2
CARRÉ (Zinkzylinder 48 cm)	1·07	0·05	21·4	22·8
„ („ 27 cm)	1·07	0·1	10·7	11·4
„ („ 18 cm)	1·07	0·2	5·4	5·7
DANIELL (Schwefelsäure 1:4)	1·07		verschieden	
„ (Schwefelsäure 1:12)	0·97		„	
EDISON	0·7	0·05	14	9·8
GASSNER (Trockenelement)	1·4	0·15	9	13
GROVE (Schwefelsäure 1:4)	1·93	0·15	13	24
HELLESEN (Trockenelement)	1·4	0·12	11·7	16·3
KEISER u. SCHMIDT (Trockenelement)	1·20	—	—	—
LECLANCHÉ (groß)	1·49	0·25	6	9
„ (klein)	1·49	0·7	2·1	3·2
MEIDINGER	0·95		verschieden	
MORTAUD	2·25	1·0	2·25	5
NIAUDET (Chlornatrium 1:25)	1·63	—	—	—
PARTZ	2	0·8	2·5	5
POLLACK	0·93	1·02	0·9	0·85
Reichstelegraphenelement	1·01	7·5	0·13	0·13
THOR (Trockenelement)	1·5	0·3	5	7·5
UPWARD (Gaselement)	2·05	0·2	10	21
WARREN DE LA RUE (Chlorsilber)	1·05	—	—	—

Schließlich seien aus der überaus großen Zahl von Messungen für bestimmte Kombinationen, die im übrigen in die Elektrochemie gehören, einige wenige neuere ausgewählt, welche zur Beurteilung galvanischer Elemente Dienste leisten können.

Messungen von MAGNANINI.[1]

Ausgeführt mit OSTWALDS Kompensationselektrometer. Verschiedene Metalle in zahlreichen Flüssigkeiten gegen Zink in Schwefelsäure. Die eingeklammerten Zahlen sind unsicher. Hundert Volts.

	Zn	Cd	Pb	Sn	Cu	Ag
Schwefelsäure	00	37	51	51	101	121
Natron	−37	20	32	0	80	96
Kali	−42	16	32	−1	77	104
Natriumsulfat	1	36	51	51	101	121
Natriumthiosulfat	−6	24	45	45	39	65
Kaliumnitrat	(−12)	32	48	31	81	105
Natriumnitrat	−12	32	51	41	95	115
Kaliumchromat	(24)	43	41	41	95	121
Kaliumbichromat	73	61	78	68	124	132
Kaliumsulfat	2	35	51	52	101	124
Ammoniumsulfat	−1	37	53	(58)	102	125
Kaliumferrocyanat	−6	34	51	41	—	88
Kaliumferricyanat	41	81	81	131	110	125
Kaliumrhodanid	−1	33	53	52	53	73
Natriumnitrat	5	35	50	49	104	115
Strontiumnitrat	15	38	51	49	103	119
Bariumnitrat	22	39	52	53	110	121
Kaliumnitrat	—	36	48	50	105	115
Kaliumchlorat	(10)	40	54	57	105	121
Kaliumbromat	(15)	41	51	51	111	121

[1] MAGNANINI, Rend. Acc. Linc. 6. 182. 1890.

(Fortsetzung.)

	Zn	Cd	Pb	Sn	Cu	Ag
Chlorammonium	2	32	51	51	81	101
Jodkalium	3	28	41	51	61	62
Chlornatrium	—	32	51	50	81	101
Bromkalium	2	32	47	53	74	82
Chlorkalium	—	32	52	53	82	108
Natriumsulfit	−8	29	41	31	69	103
Natriumhypobromid . .	18	(42)	73	(71)	90	99
Weinsäure	6	40	61	54	105	123
Kaliumnatriumtartrat . .	−8	32	51	(42)	101	120

Messungen von B. Neumann.[1]

Potential an den in die Normallösung ihrer Salze tauchenden Metallen in hundertel Volt.

Metall	Sulfat	Nitrat	Chlorid	Acetat
Aluminium	104	102	78	—
Antimon	—	− 38	—	—
Arsen	—	− 55	—	—
Blei	—	− 10	− 12	− 8
Kadmium	16	17	12	—
Eisen	9	9	—	—
Gold	—	−136	—	—
Kobalt	− 2	− 2	− 8	− 0
Kupfer	− 52	—	− 62	− 58
Magnesium	124	123	106	124
Mangan	82	82	56	—
Nickel	− 2	− 2	− 6	—
Palladium	—	−107	—	—
Platin	—	−114	—	—
Quecksilber	− 97	—	−106	− 99
Silber	11	15	11	—
Thallium	− 24	− 25	—	− 15
Wasserstoff	− 49	− 32	− 50	—
Wismut	52	50	47	52
Zink	—	− 9	—	—
Zinn	− 98	—	−103	—

Gebräuchliche Depolarisatoren in Normallösung gegenüber Platin nach Bancroft (in hundertel Volt):

$KMnO_4$	Kaliumpermanganat	−176
Cl_2, KCl	Chlor in Chlorkaliumlösung . . .	−167
MnO_2, KCl	Braunstein in Chlorkaliumlösung . .	−163
Br_2, KBr	Brom in Bromkaliumlösung . . .	−148
$HClO_3$	Chlorsäure	−142
$H_2Cr_2O_7$	Bichromatsäure	−140
Br_2, KOH	Brom in Kalilauge	−132
$HClO_4$	Überchlorsäure	−127
HNO_3	Salpetersäure	−126
Fe_2Cl_6	Eisenchlorid	−124
Cl_2, KOH	Chlor in Kalilauge	−119
KNO_3	Kaliumsalpeter	−114
$K_2Cr_2O_7$	Kaliumbichromat	−106
J_2, KJ	Jod in Jodkaliumlösung	− 89

[1] B. Neumann, Ztschr. f. phys. Chem. 14. 193. 1894.

Elektrische Ströme.

Von Prof. F. AUERBACH.

Einleitung. Was ist ein elektrischer Strom? Diese Frage ist im Laufe des Jahrhunderts, während dessen elektrische Ströme systematisch untersucht und benutzt werden, in außerordentlich verschiedener Weise beantwortet worden. Bis in die neuere Zeit hinein wurde dabei ein Bild zu grunde gelegt, welches, nachdem es dem Phänomen einmal den Namen gegeben hat, äußerst nahe zu liegen scheint: das Bild der Strömung, ganz von der Art eines Wasser- oder Luftstromes, nur daß das Fließende hier eben ein unbekanntes, unwägbares Substrat, die Elektrizität, sein sollte. Dieses Bild ist ohne Zweifel von hohem Nutzen für die ganze Entwicklung des Gebietes gewesen und wird noch heute allgemein und mit Recht verwertet. Es fragt sich nur, ob es eben nur ein Bild oder mehr als ein solches ist, oder, wenn man in den physikalischen Vorstellungen überhaupt nur Bilder sieht, ob es das beste Bild ist, oder ob es nicht vielleicht von einem andern Bild in bezug auf die Wiedergabe der wesentlichen und tiefer liegenden Züge übertroffen wird. In dieser Hinsicht hat sich nun die Situation neuerdings sehr erheblich geändert.

Vom Standpunkte der Stromidee sind, wie in den früheren Artikeln gezeigt wurde, zwei Klassen von Stoffen zu unterscheiden: Nichtleiter, in denen die „Elektrizität" an den Ort bezw. das Körperteilchen gebunden ist, und in denen daher keine Ströme oder doch nur ganz kurzstreckige „Verschiebungsströme" (nach MAXWELLS Bezeichnung) auftreten können, und Leiter, in denen wirkliche „Ströme" verlaufen. Diese Ströme verraten nun aber ihre Existenz in ganz verschiedener Weise, und man muß die Leiter nochmals teilen in „Elektrolyte" und in „metallische Leiter"; in jenen findet eine wirkliche Wanderung, und sogar von Materie, statt; in diesen ist nichts derartiges festzustellen (vgl. z. B. RIECKE[1];) daß die Stromleitung in beiden von verschiedenem Charakter ist beweist auch der Umstand, daß mit abnehmender Temperatur das Leitvermögen der Elektrolyte immer schlechter, das der Metalle immer besser wird (s. w. u.).

Bei Metalldrähten verrät sich der angebliche Strom nur auf zweierlei Weise: innerhalb durch die auftretende Wärme und außerhalb durch seine sog. „Fernwirkung". Die Wärme ist jedenfalls als Umwandlungsprodukt elektrischer Energie anzusehen, aber diese letztere braucht nicht in dem Drahte zu fließen, sie kann auch überall von außen ihm zugeführt und sofort in Wärme verwandelt werden. Diese Auffassung eines elektrischen Energiefeldes um den Draht herum hat sogar den Vorteil, daß man dadurch jene „Fernwirkungen" durch „Nahewirkungen" ersetzen kann, und sie wird geradezu notwendig, um die Vorgänge bei sehr rasch wechselnden Strömen zu verstehen. Somit wird jetzt die Sachlage beinahe umgekehrt: Der eigentliche Prozeß spielt sich im Außenraum ab, der Leiter spielt, um ein Gleichnis zu gebrauchen, die Rolle einer Energiefalle, sorgt aber gerade hierdurch für fortwährenden Nachschub von Energie und ruft dadurch die Täuschung einer in ihm stattfindenden Strömung hervor. Die Metalle sind, wie man mit HERTZ sagen kann, Nichtleiter der elektrischen Energie, sie sind aber Leiter des scheinbaren Ursprungs derselben, der Elektrizität; so löst sich der Gegensatz der neuen und der alten Auffassung auf.[2]

Im vorliegenden Artikel ist nur von Leiterströmen und im wesentlichen nur

---

[1] E. RIECKE, Phys. Ztschr. **2.** 639. 1901. — [2] In bezug auf den Gegensatz der alten und der neuen Auffassung des elektrischen Stromes ist u. a. zu verweisen auf: HEAVISIDE, Phil. Mag. (5) **25.** 153. 1888. POYNTING, Phil. Trans. **2.** 277. 1885. H. HERTZ, WIED. Ann. **37.** 395. 1889. H. EBERT, WIED. Ann. **51.** 296. 1894; **52.** 428. 1894.

von stationären Strömen, d. h. Strömen von konstanter Stärke die Rede; das Bild der Strömung ist hier, von einigen Punkten abgesehen, völlig ausreichend; uach hat es gegenwärtig kaum noch Interesse das Bild weiter auszuführen und sich zu entscheiden, welche der früher einander gegenübergestellten Vorstellungen man gelten lassen will: die einer einzigen E ektrizität (unitarische Theorie) oder die zweier entgegengesetzter (dualistische Theorie), von denen man dann wiederum die eine als fest, die andere als strömend, oder aber auch beide als in entgegengesetzten Richtungen strömend denken kann.

Auf den Leitern nimmt, wie in der Elektrostatik gezeigt wurde, das Potential, sofern äußere Einwirkungen nicht stattfinden, stets einen überall gleichen Wert an; es spielt, um bei dem Bilde der Strömung zu bleiben, die Rolle welche bei den Flüssigkeiten das Niveau, bei der Wärme die Temperatur spielt., Verbindet man zwei Leiter, auf denen verschiedene Potentiale oder Spannungen herrschen, durch einen Draht miteinander, so fließt in diesem ein elektrischer Strom von dem höheren zum niedrigeren Potential, gerade wie in den entsprechenden Fällen ein Flüssigkeits- bezw. ein Wärmestrom auftritt. Alle aber werden allmählich schwächer und hören auf, wenn die Potentialdifferenz ausgeglichen ist. Einen solchen elektrischen Strom, der übrigens von äußerst kurzer Dauer ist, nennt man Übergangsstrom[1] oder Entladungsstrom; zu Anwendungen oder zum Studium der Stromgesetze ist er ungeeignet. Zu letzterem Zwecke namentlich muß man sich vielmehr Ströme verschaffen, welche in zweifacher Hinsicht von dem eben gedachten abweichen, die nämlich einmal von längerer und zwar möglichst von unbeschränkter Dauer, und die außerdem von — soweit möglich — konstanter Stärke sind, Ströme, welche man stationäre Ströme nennt, und welche man etwa den Wasserläufen auf der Erdoberfläche oder dem Wärmestrome vom Innern nach der Oberfläche der Erde zur Seite stellen kann. Man erhält solche Ströme, wenn man in dem oben gedachten Falle den auf höherem Potential befindlichen Leiter fortdauernd ladet, den anderen fortdauernd entladet, derart, daß ihre Ladungen stets dieselben bleiben. Am geeignetsten hierfür ist offenbar eine Anordnung, bei welcher die beiden konstant erhaltenen Potentialoberflächen nicht an den Enden eines geradlinig gedachten Verbindungsdrahtes sich befinden, sondern in unmittelbare Nachbarschaft voneinander gebracht und einerseits durch die betreffende potentialerhaltende Vorrichtung direkt, andererseits durch einen kreisförmig gebogenen Draht oder allgemeiner, durch einen beliebig gestalteten körperlichen Leiter miteinander verbunden werden; was man dann erhält, ist ein geschlossener oder Kreisstrom. Vorrichtungen von der gedachten Art sind die galvanischen Elemente (s. d. Art.), Thermosäulen, magnetelektrische oder dynamoelektrische Maschinen, lichtempfindliche Zellen (s. w. u.) und noch andere mehr; sie sind die Analoga zu der Kombination: Wolken–Ozean für die Wasserläufe, zur MARIOTTEschen Flasche, zu den thermischen Kombinationen: Vulkane–Ausstrahlung oder Kessel–Kondensator u. s. w. Alle diese elektrischen Apparate haben das miteinander gemein, daß sie — tatsächlich freilich nur bis zu einem gewissen Grade — zwischen ihren Polen (Klemmen) eine dauernde und konstante Potentialdifferenz erhalten und somit dauernde und konstante Ströme liefern. Von der Besonderheit dieser Stromquellen wird im vorliegenden Artikel nicht die Rede sein, es wird sich lediglich um die Gesetze der stationären Ströme als solcher handeln, wobei nur da, wo es des unmittelbaren Anschlusses halber angezeigt erscheint, auch auf die nicht stationären, veränderlichen Ströme, denen im übrigen spätere Kapitel gewidmet sind, hinzuweisen sein wird. Hieraus ergibt sich zugleieh, daß es sich im folgenden weniger um neue qualitative Erscheinungen handeln wird, als vielmehr um die Feststellung der quantitativen, der räumlichen und der zeitlichen Gesetze der elektrischen Ströme.

[1] J. C. MAXWELL, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus 1. 372.

Allgemeine Grundlagen.

Grundgleichung der stationären Ströme. Das Potential in einem inneren Punkte des Leiters sei P, ein durch diesen Punkt gelegtes Flächenelement ds, die Richtung S einer Normale n, und λ eine Konstante, die man als spezifische Leitungsfähigkeit des Mittels bezeichnen kann; dann ist die in der Zeiteinheit durch ds fließende Elektrizitätsmenge:

$$E = -\lambda \frac{\partial P}{\partial n} ds \quad ,$$

wo das negative Vorzeichen ausdrückt, daß die Elektrizität in derjenigen Richtung fließt, in welcher P abnimmt; adoptiert man die Hypothese von zwei entgegengesetzten Elektrizitäten, so gilt obige Formel für die Bewegung der positiven Elektrizität. Soll die Strömung stationär sein, und setzt man aus lauter Elementen ds eine geschlossene Fläche zusammen, so muß in den von ihr eingeschlossenen Raum in irgend einer Zeit ebenso viel Elektrizität ein, wie aus ihm austreten: oder, algebraisch ausgedrückt, die gesamte in ihn eintretende Elektrizitätsmenge muß Null sein, in Formel:

$$\int \lambda \frac{\partial P}{\partial n} ds = 0 \quad .$$

Bekanntlich kann man dieses Oberflächenintegral in ein Raumintegral

$$\int \lambda\, d\tau \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2}\right)$$

verwandeln, wo $d\tau$ das Raumelement und xyz die rechtwinkligen Koordinaten sind; da nun die bezügliche Gleichung für jeden noch so kleinen Raum gelten muß, erhält man, wenn man die Summe der drei zweiten Differentialquotienten mit Δ bezeichnet:

(1) $$\Delta P = 0 \quad .$$

Dies ist die Grundgleichung der stationären elektrischen Ströme. Sie ist, wie man sieht, identisch mit der Potentialgleichung für ponderable Massen oder ruhende Elektrizität in Räumen außerhalb derselben. Wie in der Elektrostatik, so pflegt auch hier geschlossen zu werden, daß die Elektrizität sich nur an der Oberfläche der Leiter befindet.[1] Eine sehr interessante Veranschaulichung der Bedeutung der Gleichung hat MACH[2] gegeben. Bildet man nämlich von der Funktion P den Mittelwert für die ganze Umgebung des Punktes xyz, indem man dabei allen Punkten Gewichte beilegt, die mit der Entfernung von xyz nach einem raschen Gesetze abnehmen, so findet man, daß dieser Mittelwert sich von P selbst um eine Größe unterscheidet, welche, von einem Faktor abgesehen, ΔP ist. In allen Fällen, wo obige Gleichung gilt, ist also in irgend einem Punkte P gleich dem in der obigen Weise berechneten Mittelwerte der Umgebung. Freilich nur in erster Näherung, da ΔP nur das erste Glied der TAYLORschen Entwicklung ist — eine Einschränkung, die zu weiteren, aber nicht hierher gehörigen Betrachtungen Anlaß gibt. Man kann hieran eine vorläufige Bemerkung knüpfen. Ist nämlich der Strom nicht stationär, so gilt das Resultat im allgemeinen

---

[1] Dieser Schluß, namentlich aber die weitere Verfolgung der sich an ihn knüpfenden Vorstellungen, gehört zu den Punkten, wo die Strömungsidee versagt. Man muß, um das Bild festhalten zu können, zwischen „freier" und „wahrer" Elektrizität unterscheiden und das obige Resultat auf erstere, die Strömung auf letztere beziehen; aber auch so ergeben sich noch Schwierigkeiten, welche nur durch die Feldtheorie beseitigt werden können (s. w. u.). — [2] E. MACH, WIED. Ann. **17**. 863. 1882.

natürlich nicht, die Elektrizität dringt dann in das Innere des Leiters ein; die Tiefe des Eindringens wird jedoch eine sehr geringe sein in den beiden extremen Fällen, wenn die Abweichung vom stationären Charakter entweder eine sehr geringfügige und allmähliche, oder aber eine sehr rasche und von periodischer Natur ist, sodaß man den Mittelwert der in der Zeiteinheit hindurchtretenden Elektrizitätsmenge einführen[1] und von einer periodisch stationären Strömung sprechen kann.

Geometrische Vorstellung. Da das Potential in einem beliebigen inneren Punkte des Leiters nach der einen Seite zu- nach der anderen abnimmt, läßt sich durch ihn eine Fläche legen, in welcher es konstant ist; diese Flächen, deren Gleichung $P = C$ ist, heißen Flächen gleichen Potentials oder Niveauflächen; sie durchsetzen den Körper, ohne sich gegenseitig zu schneiden. Innerhalb einer solchen Fläche, d. h. durch eine sie senkrecht schneidende Fläche hindurch findet keine Strömung statt. Dagegen ist die Strömung durch ein Element einer Fläche gleichen Potentials hindurch in der Richtung der Normale desselben ein Maximum, d. h. größer als durch irgend ein anderes an demselben Orte gelegenes Flächenelement. Die gedachte Normale, oder allgemeiner die überall zu den Flächen gleichen Potentials normalen Linien, welche ganz allgemein die Richtung der Kraft bestimmen und darum Kraftlinien heißen, sind daher bei der stationären Bewegung zugleich die Stromlinien, die in ihrer Richtung durch den Gesamtquerschnitt fließende Elektrizitätsmenge ist die Stromstärke; man kann sie in der bekannten Weise in Stromkomponenten nach den Koordinatenachsen zerlegen. Eine nur aus Stromlinien zusammengesetzte Fläche heißt Stromfläche, und insbesondere, wenn sie schlauchartig geschlossen ist, Stromröhre oder Stromfaden. Für alle Querschnitte einer Stromröhre hat offenbar die hindurchgehende Elektrizitätsmenge denselben Wert. Am zweckmäßigsten stellt man sich die Stromröhren von viereckigem Querschnitt vor, indem man sie sich durch die vier Flächen begrenzt denkt, die zwei benachbarte Paare von Stromflächen gegenseitig aus sich herausschneiden; bezeichnet man überdies als benachbarte Stromflächen solche, deren Gleichungen sich überall durch dieselbe und zwar unendlich kleine Differenz der Parameter charakterisieren, so kann man sich den ganzen Raum als ein System gleichwertiger Stromröhren vorstellen; die Durchschnitte der Stromflächen sind dann die Stromlinien. Zieht man nun irgend eine Fläche, so hat man in der Zahl der sie durchschneidenden Stromröhren oder auch Stromlinien ein Maß für die in der Zeiteinheit hindurchgehende Elektrizitätsmenge, sodaß die Stromlinien nicht nur die Richtung, sondern auch die Stärke des Stromes veranschaulichen, insbesondere stellt die Dichte der Stromlinien die Stromdichte dar. Endlich heißt eine von zwei aufeinanderfolgenden Stromflächen eingeschlossene Schicht des Leiters Stromschale, und der Parameter der Stromflächengleichung, da er die Stromverteilung auf der Schale vollständig bestimmt, Stromfunktion. Die angedeutete geometrische Vorstellung läßt sich leicht in Formeln bringen, es sei beispielsweise auf MAXWELL[2] verwiesen.

Grenzbedingungen. Zu der Grundgleichung müssen selbstverständlich noch Bedingungsgleichungen hinzugefügt werden, welche an der Grenze verschiedener Mittel erfüllt sein müssen. Die eine von ihnen lautet, in völliger Analogie mit der Wärmelehre:

(2) $$\lambda_1 \frac{\partial P_1}{\partial n_1} + \lambda_2 \frac{\partial P_2}{\partial n_2} = 0 \quad ,$$

wo λ_1 und λ_2 die beiden Leitungsfähigkeiten, n_1 und n_2 die Normalen eines

[1] W. v. BEZOLD, ibid. 3. 12. 1878. — [2] J. C. MAXWELL, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus 1. 425.

Grenzelementes in das eine und das andere Mittel hinein sind. Ist das zweite Mittel ein Nichtleiter, also $\lambda_2 = 0$, so wird einfacher

(3) $$\frac{\partial P_1}{\partial n_1} = 0 \quad ,$$

d. h. die Oberfläche des gedachten Leiters ist aus Stromlinien gebildet. Es ist das eben der Ausdruck dafür, daß keine Elektrizität aus dem Leiter in den Nichtleiter übertritt. Man kann die Grenze des Leiters gegen einen Nichtleiter, im Gegensatz zu der zwischen Leitern, als die freie Oberfläche des Leiters bezeichnen.

Die zweite Grenzbedingung würde in Analogie mit der Wärmelehre, wo die Temperaturen zu beiden Seiten der Grenze einander gleich sind, $P_1 = P_2$ lauten, die Analogie findet aber hier nicht mehr statt. In zwei verschiedenartigen, aneinander grenzenden Medien hat vielmehr, wie in den vorangegangenen Artikeln gezeigt wurde, das Potential zwei voneinander verschiedene Werte, ihre Differenz heißt die elektrische Differenz der beiden Leiter, oder auch, wenn auch streng genommen mit etwas anderer Bedeutung, die elektromotorische Kraft ihrer Berührung. Allerdings könnte man etwas ähnliches auch auf thermischem Gebiete künstlich herstellen, z. B. mittels schmelzenden Bleies und schmelzenden Eises, man würde dann auch eine dieser Kombination eigentümliche thermische Differenz und infolge derselben einen geschlossenen Wärmestrom erhalten. Der Unterschied ist aber der, daß in bezug auf die Elektrizität den Körpern eine derartige Verschiedenartigkeit ohne weiteres innewohnt, und daß die betreffenden Erscheinungen dadurch viel wichtiger und mannigfaltiger werden. In einem System sich selbst überlassener Leiter ist thermisches Gleichgewicht stets möglich, elektrisches aber nur, wenn alle Glieder des Systems einer und derselben Spannungsreihe angehören (p. 179), d. h. wenn die elektrische Differenz G (1, 2) irgend zweier in dem System vorhandener Leiter sich als die Differenz einer dem ersten und einer dem zweiten Leiter charakteristischen Größe G (1) — G(2) darstellen läßt. Dies ist z. B. nicht mehr der Fall, sobald Säuren in dem System vorhanden sind, und eben dann entstehen notwendig Ströme. Die zweite Grenzbedingung nimmt hiernach die Form an.

(4) $$P_1 - P_2 = G(1, 2) \quad .$$

Folgerungen. 1. Es läßt sich zeigen, daß, wenn alle in dem System mitwirkenden elektrischen Differenzen bekannt sind, alle Potentiale bis auf eine Konstante oder, was dasselbe ist, die Größen $\partial P_1/\partial n$ u. s. w. vollständig bestimmt sind, und das genügt, um die Strömung zu kennen. Der Beweis, der ebenso wie diese ganze Grundlegung von KIRCHHOFF[1] herrührt, wird geführt, indem man zwei verschiedene Potentialverteilungen P und P' als möglich annimmt, auf ihre Differenz π die Gleichungen (2) bis (4) anwendet, woraus folgt, daß das Oberflächenintegral über $\pi\,\partial\pi/\partial n$ verschwindet, und dieses Resultat auf das diesem Oberflächenintegral bei Bestehen der Gleichung (1) äquivalente Raumintegral über $(\partial\pi/\partial x)^2 + (\partial\pi/\partial y)^2 + (\partial\pi/\partial z)^2$ ausdehnt; letzteres kann aber nur verschwinden, wenn $\partial\pi/\partial x$ u. s. w. selbst null, also π eine Konstante ist.

2. HELMHOLTZsches Prinzip der Superposition elektrischer Ströme.[2] Wenn in einem beliebigen Systeme von Leitern elektromotorische Kräfte an verschiedenen Stellen vorkommen, so ist die Spannung in jedem Punkte gleich der algebraischen Summe der Spannungen, welche jede einzelne Kraft für sich hervor-

[1] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **75**. 189. 1848; Ges. Abh. p. 33; vgl. auch POGG. Ann. **78**. 506. 1849; Ges. Abh. p. 49. — [2] H. v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. **89**. 212. 1853 Wiss. Abh. **1**. 476. Vorher schon ausgesprochen bezw. stillschweigend angenommen von SMAASEN, POGG. Ann. **69**. 161. 1846 und DU BOIS-REYMOND, Unters. üb. tier. Elektr. **1**. 647. 1848.

bringen würde, und dasselbe gilt von den Stromkomponenten. Man leitet diesen Satz leicht aus der Form der Grundgleichungen ab und sieht dann zugleich, daß er nicht mehr gilt, wenn die elektromotorischen Kräfte nicht konstant, sondern von der Stromdichte abhängig sind. In neuerer Zeit ist das Prinzip der Superposition vielfach angewendet worden.

3. Prinzip der elektromotorischen Oberfläche.[1] Für jeden Leiter A, in dessen Innerm elektromotorische Kräfte beliebig verteilt sind, läßt sich eine bestimmte Verteilung elektromotorischer Kräfte in seiner Oberfläche angeben, welche in jedem angelegten Leiter B dieselben abgeleiteten Ströme wie die inneren Kräfte von A hervorbringen würde.

4. Die Verbindung der beiden letztgenannten Prinzipien führt zu einigen weiteren interessanten Sätzen, die ebenfalls teils von v. HELMHOLTZ, teils von KIRCHHOFF herrühren, und auf welche bei der näheren Betrachtung körperlicher Leiter noch zurückzukommen sein wird.

5. Theorem von der gleichen gegenseitigen Wirkung zweier elektromotorischen Flächenelemente.[2] Wählt man im Innern eines zusammengesetzten, elektromotorisch aber nicht wirksamen Leitersystems zwei beliebige Flächenelemente a und b und erteilt erst dem a, dann dem b eine gleiche elektromotorische Kraft, so fließt im ersten Falle durch b ebenso viel Elektrizität, wie im zweiten durch a. Der Beweis ergibt sich aus dem GREENschen Satze. Auch von der Bedeutung dieses Theorems wird noch die Rede sein.

Hierher gehört ferner eine Untersuchung von VOLTERRA[3] über symmetrische Potentiale und assoziierte Funktionen. Eine Erweiterung des Satzes für den Fall, daß auch Kondensatoren in dem System enthalten sind, hat VASCHY[4] gegeben.

Experimentelle Bestätigung der Grundlagen. Obgleich die angegebenen Grundgleichungen und die Folgerungen aus ihnen theoretisch einleuchtend und unanfechtbar sind, würde es doch nicht überflüssig sein, ihre Gültigkeit auch durch den Versuch zu erweisen. In bezug auf die meisten Punkte scheitert dies jedoch an der praktischen Unausführbarkeit derartiger Versuche, da man insbesondere die etwa vorhandene innere Elektrizität und die Strömungen im Innern der Leiter nicht oder doch nicht in einer für den vorliegenden Zweck einwandfreien Weise verfolgen kann. Jedoch ist es v. HELMHOLTZ[5] gelungen, durch ein Verfahren, bei welchem Stromstärken nur in linearen Leitern zu messen sind, den Satz von der elektromotorischen Oberfläche und einige Folgerungen aus ihm zu bestätigen, ebenso auch das Theorem 5. Der Satz, der aus der Definition des stationärem Stromes unmittelbar folgt, daß nämlich durch alle Querschnitte einer Stromröhre dieselbe Elektrizitätsmenge fließe, läßt sich in dieser Form natürlich auch nicht experimentell verfolgen, wohl aber der durch Integration über alle Röhren aus ihm folgende Satz, daß die Stromstärke in dem ganzen, von Erregungsstellen freien Teilen zwischen zwei Erregungsstellen die gleiche ist, und daß dies auch für beliebig viele zwischengestaltete Erregungstellen gilt, falls nur die verschiedenen Leiter eine einfache Aufeinanderfolge bilden. In die Sprache der Praxis übertragen heißt das für den einfachsten Fall: In einem geschlossenen galvanischen Kreise, der hinsichtlich aller Strecken, die Elemente enthalten, einfach ist, ist die Stromstärke überall dieselbe, wobei vielfache Strecken natürlich zusammengefaßt werden müssen. Die Richtigkeit dieses Satzes ist namentlich von FECHNER[6] und von R. KOHLRAUSCH[7] durch Beobachtung der Schwingungen bezw. Ablenkungen von Magnetnadeln, die über die verschiedenen Teile der

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, ibid. p. 217; Wiss. Abh. **1.** 481. — [2] H. v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. **89.** 353; Wiss. Abh. **1.** 496. — [3] V. VOLTERRA, Ann. Sc. Norm. Pisa **3.** 205. 1883. — [4] VASCHY, C. R. **115.** 1280. 1892. — [5] H. v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. **89.** 359; Wiss. Abh. **1.** 502. — [6] G. TH. FECHNER, Maßbestimmung über die galvanische Kette 1831. p. 27. — [7] R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **97.** 401. 1856.

Schließung gebracht wurden, nachgewiesen worden, und zwar sowohl für Draht- als auch für körperliche Leitungen, insbesondere auch für die Ströme in den Elementen selbst.

Lineare Ströme.

Potentialverteilung.[1] Der Leiter sei mit der Luft oder einem anderen Nichtleiter in Berührung und linearen Charakters, d. h. von überall gleichem und im Vergleich mit der Länge kleinem Querschnitt. Seine Oberfläche ist dann von Stromlinien gebildet und jeder seiner Querschnitte eine Fläche gleichen Potentials. Die durch einen solchen Querschnitt in der Zeiteinheit fließende Elektrizitätsmenge ist hier die Intensität des Stromes oder die Stromstärke. Ihrer experimentellen Messung ist der besondere Artikel Strommessung (s. w. u.) gewidmet. Vom Standpunkte der Energetik betrachtet, ist übrigens der Ausdruck „Stromintensität" sehr unglücklich und irreführend gewählt. Es handelt sich hier vielmehr um die Strommenge oder Stromquantität; sie ist der Quantitätsfaktor der Energie, während deren Intensitätsfaktor die Spannung ist.

Nennt man die Längskoordinate s, den Querschnitt q, das spezifische Leitungsvermögen λ, so ist die Stromstärke (s. o.)

$$i = -\lambda \frac{\partial P}{\partial s} q \quad . \tag{5}$$

Ist der Strom stationär, also i eine Konstante, so kann man integrieren und findet für irgend eine Stelle s der Schließung:

$$P = c - \frac{i s}{\lambda q} \quad . \tag{6}$$

Das Potential ist also eine abnehmende lineare Funktion der wachsenden Abstände vom positiven Pole des Stromerzeugers. Der Grad des Abfalles, also der Faktor von s, heißt das Gefälle, es ist der Stromstärke direkt, dem Leitungsvermögen und dem Querschnitte umgekehrt proportional. Für eine Schließung, die (abgesehen von dem erregenden Element) überall dasselbe Leitungsvermögen und denselben Querschnitt aufweist, kann man demgemäß das Potential als eine gerade Linie darstellen, und zwar als eine desto steilere, einerseits je stärker der Strom oder, auf die Ursache zurückgeführt, je größer die elektromotorische Kraft des Elementes ist, andererseits je kleiner Leitungsvermögen und Querschnitt sind (Figur 57*a*). Setzt sich dagegen die Schließung aus mehreren Stücken zusammen, deren jedes für sich linear ist, für die aber q und λ verschiedene Werte haben, so ist das Gefälle für jedes Stück verschieden, und somit erhält man eine gebrochene gerade Linie (Figur 57*b*). Man kann auch hier wiederum eine ungebrochene gerade Linie erhalten, wenn man als Abszissen nicht die Strecken, also die Längen der einzelnen Stücke, sondern ihre durch λq dividierten Längen, die man nach OHM die reduzierten Längen nennt, aufträgt (Figur 57*c*); in den Figuren sind die wirklichen Längen der drei angenommenen Stücke gleich groß, für die Produkte λq Werte wie $1:1/2:2$ angenommen; der absolute Abfall ist auf jedem der drei Stücke in beiden Figuren derselbe. Ist endlich (Figur 57*d*) außer an derjenigen Stelle der Schließung, welche durch die beiden Enden der Grundlinie dargestellt wird, noch an einer anderen eine elektromotorische Kraft

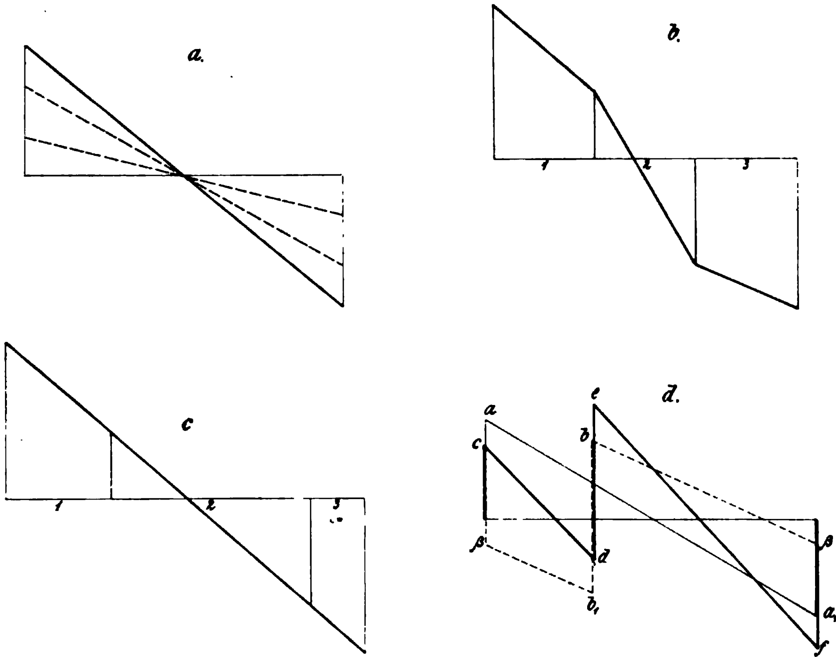
[1] Die folgenden Betrachtungen und Definitionen rühren größtenteils von OHM her: G. S. OHM, Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet; Berlin 1827. Neudruck Leipzig 1887. Ges. Abh. Leipzig 1892.

tätig, so superponieren sich die ausgezogene Linie $a a_1$ und die gestrichelte Linie $b \beta \beta b_1$ (die beiden Punkte β fallen zusammen) zu der stark ausgezogenen Linie $c d e f$, welche an zwei Stellen, nämlich zwischen d und e und zwischen f und c Unstetigkeiten aufweist.

Widerstand. Denkt man sich die Gleichung (6) für zwei Querschnitte, d. h. für zwei Werte von s aufgestellt, und die eine Gleichung von der anderen abgezogen, so tritt in dem Resultat die Größe

$$w = \frac{s - s'}{\lambda q} = \frac{l}{\lambda q} \tag{7}$$

auf, wo l die Länge des betreffenden Leiterstückes ist. Diese Größe heißt der elektrische Widerstand oder die Resistanz, sie ist eine Größe, die bei allen



Figur 57.

Strömungs- und Schwingungserscheinungen, also z. B. auch in der Hydrodynamik und in der Akustik eine Rolle spielt, in der Elektrodynamik aber von ganz besonderer Bedeutung ist; der Begriff läßt sich, wie weiter unten gezeigt werden soll, unter Umständen auch auf nicht lineare Leiter übertragen. Der Widerstand eines linearen Leiters ist, wie man sieht, seiner Länge direkt, seinem Querschnitt und dem spezifischen Leitungsvermögen des Materials umgekehrt proportional; er wird also desto kleiner ausfallen, je kürzer, dicker und von je besser leitendem Material man den Leiter wählt.

Ohmsches Gesetz. Bildet man jetzt die gedachte Differenzgleichung tatsächlich, und zwar für die ganze Schließung, in der zunächst nur eine einzige Erregungstelle sich befinde, setzt man für die Differenz $P - P'$, d. h. für die Differenz der Potentiale an den Polen des Elementes die elektromotorische Kraft e (in Gleichung [4] G [1, 2] genannt), und führt man rechts w ein, so erhält man, je nachdem man die eine, andere oder dritte der Größen e, i, w als Funktion der beiden anderen auffaßt:

(8) 1. $e = i w$, 2. $i = \frac{e}{w}$, 3. $w = \frac{e}{i}$,

in Worten:

1. Die elektromotorische Kraft ist das Produkt aus Stromstärke und Widerstand.

2. Die Stromstärke ist gleich der elektromotorischen Kraft dividiert durch den Widerstand.

3. Der Widerstand ist das Verhältnis der elektromotorischen Kraft zur Stromstärke.

Diese Gleichungen, insbesondere die zweite, welche die die Erscheinung charakterisierende Größe i durch die gegebenen Konstanten e und w der benutzten Materialien darstellt, heißen das Ohmsche Gesetz. Seine Aufstellung rührt von Ohm[1], die obige Ableitung, die der seither erfolgten Klärung der Begriffe und Zusammenhänge angepaßt ist, von Kirchhoff[2] her.

Um die Bedeutung des Gesetzes zu verstehen, muß man bedenken, daß die Größe λ, und damit auch die Größe w, zunächst nur als hypothetischer Proportionalitätsfaktor eingeführt ist; das Ohmsche Gesetz sagt also im Grunde aus, daß der Widerstand einer Schließung eine spezifische Konstante derselben ist, von den elektrischen Größen e und i aber unabhängig ist. Man kann also das Gesetz auch in den beiden folgenden Fassungen aussprechen:

4. Der Widerstand ist von der elektromotorischen Kraft unabhängig.

5. Der Widerstand ist von der Stromstärke abhängig.

Oder endlich beides zusammengefaßt: Der Widerstand hängt nur vom Material ab; darunter sind aber nicht nur seine räumlichen und chemischen Verhältnisse, sondern auch sein elastischer, Temperatur- und event. magnetischer Zustand begriffen (s. Leitvermögen).

Schließlich ist einleuchtend, daß, wenn das Ohmsche Gesetz richtig ist, es auch dann gilt, wenn an beliebigen Stellen der Schließung elektromotorische Kräfte sich befinden und wenn die Schließung, unbeschadet ihres linearen Charakters, aus in bezug auf λ, q, l verschiedenartigen Stücken zusammengesetzt ist. Man hat alsdann die verallgemeinerte Gleichung:

$$i = \frac{\sum e}{\sum w} \quad .$$

Energetische Ableitung des Ohmschen Gesetzes: Das Ohmsche Gesetz muß, wie jedes andere, mit dem Energiegesetze in Einklang stehen; es muß sich also auch aus diesem unter Zuhilfenahme geeigneter Tatsachen ableiten lassen. Das Energiegesetz besagt, daß die zur Erzeugung des Stromes erforderliche Arbeit derjenigen gleich sein muß, welche der Strom nun seinerseits leisten kann. Jene Arbeit läßt sich nun nicht immer in einfacher Weise angeben, z. B. nicht, wenn sie chemischer (galvanischer) Natur ist (vgl. w. u.); wohl aber ist dies der Fall bei der Erzeugung sog. Induktionsströme durch Bewegung von Drähten im Magnetfelde (s. Artikel Induktion). Hier ist die Arbeit, von einem Faktor abgesehen, einfach gleich dem Produkt der elektromotorischen Kraft in die Stromstärke: $A = c \cdot e i$; eben des Energieprinzips halber muß aber dieser Ausdruck, wenn für eine, so für alle Arten der Stromerzeugung gültig sein. Andererseits läßt sich die Arbeit des Stromes selbst in einem Falle sehr leicht messen: wenn sie nämlich ausschließlich in Erwärmung des Drahtes besteht; und für diesen Fall hat Joule (s. w. u.) gezeigt, daß die Wärmemenge, die erzeugt wird, mit dem Widerstande und mit dem Quadrate der Stromstärke proportional ist: $W = c' \cdot w \cdot i^2$. Aus beiden Gleichungen folgt aber, wenn man noch W in ge-

[1] G. S. Ohm, a. a. O. Der Ausdruck „Widerstand" kommt bei Ohm noch nicht vor, es wird stets nur von reduzierter Länge (s. o.) gesprochen. — [2] G. Kirchhoff, Ges. Abh. p. 49; ferner in den Vorlesungen über Elektrizität und Magnetismus.

eignetem Maße ausdrückt (sodaß $c' = c$ wird): $e = iw$, d. h. das OHMsche Gesetz. Man kann von diesem Standpunkte aus den Faktor w geradezu als „Umwandlungsverhältnis“ (des Stromquadrates in Wärme) oder, nach dem Vorschlage englischer Physiker, als „Transferenz“ bezeichnen.

Experimentelle Prüfung des OHMschen Gesetzes. Sie bietet im Prinzip keine Schwierigkeiten dar, jedoch ist es nicht in allen Fällen ganz leicht solche Anordnungen zu treffen, daß die Kontrolle eine einigermaßen genaue wird, und die höchste Genauigkeit ist nur durch sehr komplizierte Einrichtungen zu erzielen; die bezüglichen Versuche sind daher, obwohl schon von OHM und seinen Zeitgenossen[1] begonnen, bis in die neueste Zeit fortgesetzt und dabei immer weiter vervollkommnet worden. Die Hauptsache ist, dafür zu sorgen, daß bei einer bestimmten Versuchsreihe von den verschiedenen, die Stromstärke bestimmenden Größen nur die eine und, wenn es der Widerstand ist, sogar nur einer seiner Faktoren, variiere, die anderen aber unverändert bleiben, event. in bekannter, durch jene Änderung mit bestimmter Weise, sich ändern. Die Methodik besteht bei diesen Versuchen entweder in der Strommessung mit einem der in dem betreffenden Artikel angegebenen Apparate oder in einem Nullverfahren u. s. w.

Um die Abhängigkeit des Widerstandes und damit der Stromstärke von der Länge der Leiter zu erweisen, muß man nicht nur die Länge der Drahtleitungen u. s. w. in einem bestimmten Verhältnisse verändern, z. B. ver-n-fachen, sondern ebenso auch mit der — hier besser als Dicke zu bezeichnenden — Länge der Flüssigkeitsschicht im Element verfahren, was am einfachsten bei Anwendung eines mit Flüssigkeit gefüllten Troges, in welchem rechteckige Metallplatten verschiebbar sind, zu bewerkstelligen ist; ebenso endlich auch mit der Länge der Leitung innerhalb des zum Zwecke der Strommessung in die Schließung eingeschalteten Apparates. Letzteres ist nun wohl kaum ausführbar ohne gleichzeitige Änderung der Wirksamkeit dieses Apparates, und es bleibt daher nur übrig, entweder dafür zu sorgen, daß der Widerstand dieses Apparates sehr klein sei gegen die beiden erst genannten Widerstände, was am ehesten bei einer Tangentenbussole mit einer einzigen dicken Windung der Fall sein wird, und man findet dann in der Tat, daß die Stromstärke auf den n ten Teil herabsinkt; oder aber bei der Verlängerung der Leitung im Apparate auch seine Wirksamkeit in einer Weise zu steigern, welche sich in Rücksicht ziehen läßt. So schloß POUILLET[2] mit einem Thermoelement und Drahtwindungen, die auf einem Galvanometerrahmen aufgewickelt waren, einen Kreis; durch Verdoppelung dieser Windungen wurde offenbar die Wirksamkeit des Meßapparates ebenfalls verdoppelt: der Ausschlag blieb aber derselbe, woraus folgt, daß der Strom mit Verdoppelung der Länge der Leitung auf die halbe Stärke zurückgegangen war.

Die Abhängigkeit vom Querschnitte kann man nunmehr, indem man die Abhängigkeit von der Länge bereits als bekannt voraussetzt, einfach durch Substitution ermitteln. Man braucht nur zu sehen, wie sich die Längen zweier Leiter verhalten müssen, damit, wenn ihre Querschnitte sich wie $1:n$ verhalten, der Strom bei Ersetzung des einen durch den anderen unverändert bleibt; den zweiten Leiter wird man zu diesem Zwecke passend mit einem Schieber versehen, um ihn auf die gesuchte Länge abgleichen zu können. Man findet, daß die Längen sich ebenfalls wie $1:n$ verhalten müssen, und daraus folgt, daß der Widerstand umgekehrt, die Stromstärke direkt proportional mit dem Querschnitt ist. Es könnte ferner die Frage aufgeworfen werden, ob, bei gleicher Größe des

---

[1] G. S. OHM, SCHWEIGGERS Journ. **44.** 1825; **46.** 137. 1826; **49.** 1. 1827: auch POGG. Ann. **4.** 79. 1825. Ein Verzeichnis seiner sämtlichen elektrischen Abhandlungen s. POGG. Ann. **55.** 178. 1842. G. TH. FECHNER, Maßbestimmungen. Leipzig 1831. — [2] POUILLET, C. R. **4.** 267. 1837; POGG. Ann. **42.** 281. Neuere Versuche u. a. von W. BEETZ, POGG. Ann. **125.** 126. 1865; F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **138.** 280 u. 370. 1869.

Querschnittes, seine Gestalt von Einfluß auf den Widerstand sei. Daß dies nicht der Fall ist oder richtiger gesagt, daß dieser Einfluß kein sehr erheblicher sein kann, folgt daraus, daß, wenn man einen Draht flach klopft und durch Ausglühen wieder auf seine alte Härte bringt, der Widerstand sich nicht ändert.

Endlich zeigt ein einfacher Versuch, daß der Widerstand und die Stromstärke auch bei gleichen geometrischen Verhältnissen der Leitung von dem Material abhängt, und zwar in ganz bestimmter Weise und oft sehr erheblichem Maße, sodaß schon ähnliche Stoffe, z. B. verschiedene Metalle, Verhältnisse bis 1 : 50, Leiter verschiedenen Charakters aber, z. B. eine Flüssigkeit und ein Metall, Verhältnisse bis zum 1000- und 1000000fachen liefern, die Konstante λ also außerordentlich verschiedene Werte besitzt. Diese Untersuchungen bilden den Gegenstand des besonderen Artikels Elektrische Leitungsfähigkeit (s. w. u.). Hinsichtlich des Widerstandes ist somit das OHMsche Gesetz bestätigt.

Die Proportionalität des Stromes mit der elektromotorischen Kraft läßt sich nachweisen, wenn man letztere in einem bestimmten Verhältnis vergrößert, ohne dabei den Widerstand zu ändern. Dabei zeigt sich zunächst, daß die elektromotorische Kraft von den geometrischen Verhältnissen des Elementes, insbesondere von der Plattengröße und der Dicke der Flüssigkeitsschicht, unabhängig ist. Nimmt man ferner statt eines Elementes deren zwei von ganz gleicher Art, die man hintereinander (also in der Reihenfolge + Pol, — Pol, + Pol, — Pol) einschaltet, so muß man, um es mit einem unveränderten Widerstand zu tun zu haben, entweder den Widerstand der Draht- und Meßleitung so groß machen, daß es demgegenüber gleichgültig ist, ob noch der Widerstand eines oder zweier Elemente hinzukommt, oder man muß Elemente anwenden, bei deren Hintereinanderstellung der Widerstand nicht merklich wächst. Beispielsweise kann man in den oben gedachten Flüssigkeitstrog, an dessen Enden eine Kupfer- und eine Zinkplatte eintauchen, in der Mitte noch eine Doppelplatte von Kupfer und Zink eintauchen, derart, daß sie die Zinkseite der Kupferplatte, die Kupferseite der Zinkplatte zuwendet; man hat alsdann zwei Elemente. deren Widerstand zusammengenommen ebenso groß ist, wie der des früheren einzigen Elementes, und findet dann in der Tat eine Verdoppelung der Stromstärke. In ähnlicher Weise läßt sich auch bei Addition zweier verschiedener Elemente zeigen, daß die Stromstärken sich ebenfalls addieren. Endlich findet sich, daß für verschiedene Elemente, entsprechend ihrer elektromotorischen Kraft, die Stromstärke sehr verschieden ausfällt; über dieses Moment sehe man die Zahlenangaben im vorigen Artikel (p. 208 ff.).

Modelle. Die Versuche, das OHMsche Gesetz durch dynamische Modelle zu bestimmen, werden weiter unten im Zusammenhange mit anderen bezüglichen Modellen Erwähnung finden.

Grenzen der Gültigkeit des OHMschen Gesetzes. In neuester Zeit hat man sich vielfach bemüht, die Grenzen aufzufinden, bis zu denen die Genauigkeit des OHMschen Gesetzes nach seinen verschiedenen Richtungen hin reicht. Hierher gehört namentlich eine von MAXWELL vorgeschlagene, von CHRYSTAL[1] ausgeführte Arbeit, deren Gedanke der ist, die beiden in einer bestimmten Hinsicht sich unterscheidenden Anordnungen der Schließung, die miteinander verglichen werden sollen, vielfach wiederholt und so rasch aufeinander folgen zu lassen, daß alle Fehlerquellen, insbesondere die der ungleichen Erwärmung, ausgeschlossen erscheinen; erreicht wird dies durch Anwendung der noch vielfach und später genauer anzugebenden elektromagnetischen Unterbrechungsgabeln. Dabei hat sich ergeben, daß der Widerstand eines Drahtes für sehr schwache und für starke Ströme sich jedenfalls, wenn überhaupt, um weniger als ein

[1] J. C. MAXWELL, Rep. Brit. Ass. 1874. p. 36; auch Scient. Pap. 2. 533; CHRYSTAL, Rep. Brit. Ass. ebenda.

Billiontel unterscheidet; hiermit ist aber nach dem oben (p. 220) Gesagten das OHMsche Gesetz mit derselben Genauigkeit bestätigt. Zugleich sind damit ältere Versuche von SCHUSTER[1] widerlegt, wonach für große Widerstände die Stromstärke immer schneller abnehmen sollte.

Von besonderer Wichtigkeit ist ferner eine ganze Reihe von GAUGAIN[2] herrührender Untersuchungen. Dieser zeigte, daß die Entladung elektrisierter Körper, wenn man sie nur durch eine Schließung von hinreichendem Widerstande, also hinreichend langsam stattfinden läßt, genau den Gesetzen von OHM folgt, sodaß man hierin ein einfaches und elegantes Mittel zur Demonstration dieser Gesetze besitzt. Um z. B. den Einfluß der Längen und der Querschnitte nachzuweisen, wandte GAUGAIN zwei Methoden an, die Methode der Abflußdauer einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch verschiedene Baumwollfäden, und die Methode der Entladungsmenge in einer bestimmten Zeit. Beide Methoden lieferten eine sehr befriedigende Bestätigung des Gesetzes, auch wurde noch insbesondere die Einflußlosigkeit der Gestalt der Fäden nachgewiesen. Indem alsdann GAUGAIN diese Ergebnisse zu Grunde legte, konnte er auch die Beziehung zur Potentialdifferenz, sowie die arithmetische Verteilung der Potentialwerte verifizieren. Von der Fortsetzung dieser Versuche wird sehr bald die Rede sein. Letzteren Zweck verfolgt übrigens auch eine von LATIMER CLARK[3] angegebene Anordnung (Figur 58). Eine starke Batterie B ist mit dem negativen Pole direkt, mit dem positiven durch einen Draht MN von großem Widerstande zur Erde abgeleitet; ein DANIELLsches Element D ist mit dem negativen Pole ebenfalls abgeleitet, mit dem positiven unter Einschaltung eines Galvanometers G mit demjenigen Punkte P_1 des Drahtes verbunden, für welchen G stromlos wird; nimmt man setzt statt eines Elementes D deren zwei, drei u. s. w., so liegen die entsprechenden Punkte P_2, P_3 u. s. w. zweimal, dreimal u. s. w. von N entfernt wie P_1; hieraus folgt, wie eine einfache Überlegung zeigt, die arithmetische Abnahme der Potentiale längs des Drahtes. Die Versuche von GAUGAIN und CLARK lassen sich in so einfacher Weise realisieren, daß sie auch zu Demonstrationszwecken besonders geeignet sind.

Figur 58.

In zwei Fällen liegt der Gedanke einer Abweichung vom OHMschen Gesetze besonders nahe, nämlich einmal, wenn es sich um Leiter zweiter Klasse handelt, und sodann, wenn der Strom zwar periodisch konstant, in Wahrheit aber ein Wechselstrom von sehr raschem Tempo ist. Was die Leiter zweiter Klasse, also die Elektrolyte betrifft, so findet in ihnen, wie schon bemerkt wurde, eine „Wanderung von Ionen" statt, das OHMsche Gesetz läßt sich daher hier mechanisch interpretieren, und an diese Interpretation alsdann die Frage der Gültigkeitsgrenzen knüpfen. Diesen Gedanken hat z. B. ganz neuerdings STARK[4] weiter ausgeführt; das OHMsche Gesetz ist hiernach der Ausdruck der Proportionalität zwischen Ionengeschwindigkeit und treibender Kraft, es läßt sich durch eine entsprechende Differentialgleichung darstellen, und es hört auf gültig

[1] SCHUSTER, Rep. Brit. Ass. 1874. — [2] A. GAUGAIN, Ann. Chim. Phys. (3) **59.** 5; **60.** 326. 1860; **63.** 261. 1861. — [3] L. CLARK, Journ. de Phys. **1.** 367. 1872. — [4] J. STARK, DRUDES Ann. **5.** 793. 1901; **7.** 932. 1902.

zu sein, wenn jene Proportionalität nicht mehr besteht; bei Gasentladungen können die Abweichungen sehr groß werden.

Bei Wechselströmen ist zunächst darauf zu achten, daß hier der Widerstandsbegriff kein so einfacher ist, wie bei konstanten Strömen; es ist hier vielmehr wegen der Induktionswirkungen, ein neuer Begriff, die „Impedanz" einzuführen (vgl. „Induktion"). Bei den älteren Arbeiten ist hierauf nicht immer Rücksicht genommen worden. In neuerer Zeit ist wiederholt der Widerstand von Flüssigkeitssäulen gegen Wechselströme experimentell untersucht worden, weil diese Kombination der beiden erwähnten Fälle am ehesten eine Abweichung vom Ohmschen Gesetze erwarten ließ. Herwig,[1] der dies zuletzt tat, knüpfte an eine bezügliche theoretische Bemerkung von F. Neumann an und fand, daß der spezifische Widerstand einer Flüssigkeit im Vergleich mit einem Drahtwiderstande kleinere Werte annimmt: 1. wenn die elektromotorische Kraft des Induktionsstromes wächst. 2. wenn der Querschnitt der Flüssigkeit abnimmt, 3. wenn ihre Länge zunimmt: aber zugleich ergab sich, daß das, was hier in der Flüssigkeit stattfand, überhaupt nicht mehr Leitung, sondern viel eher Entladung war, sodaß der Boden des Ohmschen Gesetzes verlassen, eine Abweichung von ihm also nicht konstatiert ist. Eine solche meinte dann Oberbeck[2] nachweisen zu können; er fand, daß der Widerstand von $CuSO_4$- und H_2SO_4-Lösungen bei Anwendung sehr rascher Schwingungen bis auf $\frac{1}{8}$ herunterging. Jedoch hat Cohn[3] gezeigt, daß dies das Ergebnis einer auf die Oberbeckschen Versuche nicht anwendbaren Berechnungsweise und daß eine Neuberechnung mangels Kenntnis einer gewissen Konstante ausgeschlossen ist. Er hat dann selbst Versuche ausgeführt, jedoch auch bei Anwendung von 100 bis 25000 Stromwechseln in der Sekunde keine Änderung des Widerstandes obiger Lösungen um 1 % erhalten. Auch Fitzgerald und Trouton[4] sind zu einem negativen Resultate gelangt; sie fanden mittels Stimmgabeln das Ohmsche Gesetz in Flüssigkeiten so genau bestätigt, daß in der Gleichung

$$e = i w (1 - c i^2)$$

der Koëffizient c jedenfalls kleiner als 3×10^{-6} ist.[5] Wollte man freilich Ströme von einer Schwingungsdauer, welche der der Lichtschwingungen entspräche, anwenden, so müßte, wie im allgemeinen einleuchtet und im besonderen von H. A. Lorentz[6] gezeigt ist, in allen Leitern eine sehr erhebliche Abweichung vom Ohmschen Gesetz eintreten — eine Forderung, welche sich natürlich nur durch optische Experimente würde verifizieren lassen. Das weitere über diese Frage gehört in die Lehre von den raschen elektrischen Schwingungen.

Endlich ist auf eine Reihe von Arbeiten hinzuweisen, welche sich auf für bestimmte Stoffe angeblich oder wirklich eintretende Abweichungen vom Ohmschen Gesetze beziehen. So fand Herwig[7] den Widerstand von Eisendrähten abhängig von Stärke, Dauer und Richtung des Stromes. Ein gleiches Ergebnis erhielt Braun[8] für metallisch leitende Schwefelmetalle, Selen und Psilomelan (Basis mit Mangansuperoxyd und Wasser); zwar wurde dieses Ergebnis von Dufet, der nichts ähnliches fand, bestritten und auch von Meyer kritisiert, andererseits von Braun aufrecht erhalten, von Siemens[9] für Selen (der Strom fließt leichter von

---

[1] H. Herwig, Pogg. Ann. **159**. 61. 1876. — [2] A. Oberbeck, Wied. Ann. **6**. 210. 1879. — [3] E. Cohn, Wied. Ann. **21**. 646. 1884. — [4] Fitzgerald u. Trouton, Rep. Brit. Ass. 1887 u. 1888. p. 341. — [5] Noch ist hier eine Untersuchung von Thomson u. Newall (Proc. Roy. Soc. **42**. 410. 1887) zu erwähnen, welche das Ohmsche Gesetz in schlecht leitenden Flüssigkeiten durch Beobachtung zu verschiedenen Zeiten nach der Ladung prüften, aber für Benzin, Olivenöl, Schwefelkohlenstoff keine, für Paraffin keine sichere Abweichung fanden, obwohl die Potentialdifferenzen wie 1:50 variierten. — [6] H. A. Lorentz, Über die Theorie d. Refl. u. Brech. d. Lichtes. In.-Diss. Arnheim 1875; Beibl. **1**. 92 (insbes. 103 u. 105) 1877. — [7] H. Herwig, Pogg. Ann. **153**. 115. 1874. — [8] F. Braun, Pogg. Ann. **153**. 556. 1874; Wied. Ann. **1**. 95. 1877; **4**. 476. 1878; daselbst auch die Literatur für Dufet u. H. Meyer. — [9] Werner Siemens, Berl. Mon.-Ber. 1876. p. 108.

einer kleinen zu einer großen Fläche als umgekehrt) bestätigt und von BELLATI und LUSSANA[1] auf andere Stoffe, z. B. Eisenkies, ausgedehnt. Wie dem auch sei, so leuchtet doch ein, daß man es hier mit besonderen Wirkungen zu tun hat, welche das OHMsche Gesetz zwar verdecken, aber nicht außer Kraft setzen.

Einheiten und Dimensionen. Um die OHMsche Formel vollständig zu fixieren, ist es noch nötig, die Maße festzusetzen, in welchen die drei in ihm vorkommenden Größen ausgedrückt werden sollen; denn sie gilt in der obigen Form offenbar nur dann, wenn die Maßeinheit für die dritte Größe aus denjenigen für die beiden anderen abgeleitet wird, anderenfalls müßte man noch einen Proportionalitätsfaktor einführen. Unter Hinweis auf den später folgenden Artikel Einheiten ist hier nur folgendes zu bemerken: Am nächsten liegt es, die Stromstärke, wie sie eingeführt wurde, als Elektrizitätsmenge zu messen, die Stromstärke 1 ist dabei vorhanden, wenn in der Zeit 1 durch den Querschnitt die Elektrizitätsmenge 1 hindurchgeht, d. h. diejenige Elektrizitätsmenge, welche auf eine gleich große in der Entfernung 1 die Kraft 1 ausüben würde. Die elektromotorische Kraft 1 ist vorhanden, wenn die Differenz der Potentiale bei offenem Kreise gleich 1 ist, also den einen Pol abgeleitet gedacht, wenn der andere Pol das Potential 1 besitzt (s. Artikel Elektrostatik). Hierdurch bestimmt sich endlich der Widerstand 1 als derjenige einer Schließung, in welcher die elektromotorische Kraft 1 den Strom 1 erzeugt. Die Dimensionen sind hiernach:

$$(9) \qquad i = (l^{\frac{3}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{-2}) \quad e = (l^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}} t^{-1}) \quad w = (l^{-1} t) \quad .$$

Obgleich der Widerstand hiernach keine selbständige Bedeutung hat, kann man sich doch eine anschauliche Vorstellung von ihm als einer, wie man sieht, reziproken Geschwindigkeit machen, wenn man eine Kugel vom Radius r ins Auge faßt, welche, mit einer Elektrizitätsmenge m geladen, durch einen Leiter vom Widerstande w mit der Erde in Verbindung gesetzt wird.[2] Wie man nun leicht findet, ist w der reziproke Wert der Geschwindigkeit, mit welcher sich die Kugel zusammenziehen muß, wenn das Potential auf ihr trotz des Verlustes, den sie erleidet, indem sie mittels des gedachten Leiters mit der Erde verbunden wird, konstant bleiben soll.

Die angegebenen Einheiten heißen elektrostatische, sie sind, wenn *cm*, *gr*, *s* zugrunde gelegt werden, für die Stromstärke sehr klein (schon zum Betriebe eines MORSEschen Relais sind z. B. mindestens 20000000 Einheiten erforderlich), für die elektromotorische Kraft ziemlich groß (etwa 300 Daniells) und folglich für den Widerstand ungeheuer groß (z. B. gleich dem eines Quecksilberfadens von 1 qmm Querschnitt und einer Länge etwa gleich der Erdbahn). In der Praxis (und meist auch in der Wissenschaft) benutzt man jetzt das elektromagnetische Maßsystem oder vielmehr aus diesem abgeleitete praktische Einheiten. Dieselben verhalten sich zu den obigen folgendermaßen:

$$1 \text{ Ampère} = 3 \times 10^9 i \quad , \qquad 1 \text{ Volt} = \frac{1}{300} e \quad , \qquad 1 \text{ Ohm} = \frac{1}{9 \times 10^{11}} w \quad .$$

Diese Maße sind folgendermaßen definiert: 1 *A* (Ampère) ist der Strom, der in der Sekunde 0·00001038 Äquivalente einer Substanz (also z. B. in der Stunde 4·02588 g Silber) ausscheidet. 1 Ω (Ohm) ist der Widerstand eines Quecksilberfadens von 1 qmm Querschnitt und 106·3 cm Länge bei 0° C. Endlich bestimmt sich hierdurch 1 *V* (Volt) als die elektromotorische Kraft, die in 1 Ω den Strom 1 *A* erzeugt (das Kadmiumnormalelement hat etwa 1·02 *V*, vgl. Artikel Galvanische Elemente).

[1] BELLATI u. LUSSANA, Atti R. Ist. Ven. (6) **6.** 1888. — [2] J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus **1.** 418.

Verlust an der Oberfläche.[1] Für lineare stationäre Ströme gilt als Grundgleichung die aus der Gleichung (1) durch Spezialisierung hervorgehende

$$\frac{d^2 P}{d s^2} = 0 \quad , \tag{10}$$

aus welcher wiederum durch Integration die Gleichung (6) sich ergibt. Dabei ist aber angenommen, daß die Leitung von einem vollkommenen Nichtleiter umgeben sei. Prinzipiell ist dies nie der Fall, der Verlust z. B. an die Luft ist nur praktisch in den meisten Fällen sehr gering. Er kann aber unter Umständen, insbesondere bei hoher Spannung, so groß werden, daß er nicht mehr vernachlässigt werden darf. Alsdann ist die rechte Seite der Gleichung (10) nicht mehr null, sie ist vielmehr mit dem Potential proportional und positiv, man kann mithin schreiben:

$$\frac{d^2 P}{d s^2} = \beta^2 P \quad , \tag{11}$$

wo β eine von dem Querschnitt und Leitungsvermögen des Leiters sowie von seiner Kapazität abhängige Konstante ist; nennt man mit GAUGAIN k den Ladungskoeffizienten, so ist:

$$\beta^2 = c \frac{k}{q \lambda} \quad . \tag{12}$$

Das Integral dieser Gleichung ist, wenn dessen beide Konstanten durch die Potentialwerte P_1 und P_2 an den Enden des Leiters ausgedrückt werden und l dessen Länge ist:

$$P = P_1 \frac{e^{1/2 \beta l}}{1 - e^{\beta l}} \left[e^{\beta (s - l/2)} - e^{-\beta (s - l/2)} \right] + \frac{(P_1 + P_2) e^{\beta l}}{e^{2 \beta l} - 1} \left(e^{\beta s} - e^{-\beta s} \right) \quad . \tag{13}$$

Wie man sieht, bietet das Problem völlige Analogie dar mit dem der Wärmeverbreitung in einem ausstrahlenden Stabe.

Sind die Potentiale an den beiden Enden entgegengesetzt gleich, so fällt das zweite Glied weg; ist das Potential an einem Ende Null, so wird:

$$P = P_1 \frac{e^{\beta (l - s)} - e^{-\beta (l - s)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} \quad .$$

Insbesondere wird das Potential P_0 in der Mitte des Drahtes

$$P_0 = \frac{P_1}{e^{\beta l/2} + e^{-\beta l/2}} \quad , \qquad \text{also umgekehrt} \qquad e^{\beta l/2} = \frac{P_1}{2 P_0} + \sqrt{\frac{P_1^2}{4 P_0^2} - 1} \quad .$$

GAUGAIN[2] hat diese Formel mit zwei Seidenschnüren von 4 und 8 Meter Länge geprüft, es dauerte mehr als eine halbe Stunde, bis P_0 den Endwert erreicht hatte, alsdann war bei $P_1 = 52$ bei der einen Schnur $P_0 = 18 \cdot 7$, bei der anderen $P_0 = 9$, also, da es nach OHM beide Mal 26 hätte sein müssen, der Verlust durch Luft sehr beträchtlich. Die Beobachtung an der ersten Schnur ergibt für sie als Längeneinheit $e^{\beta/2} = 2 \cdot 355$, hieraus berechnet sich für die zweite Schnur $P_0 = 9 \cdot 08$, die Übereinstimmung ist also sehr befriedigend. Noch ist zu bemerken, daß die Flächen gleichen Potentials hier nicht mehr die ebenen Querschnitte in ihrer ganzen Ausdehnung sind, sie biegen vielmehr an den Rändern ein und münden schließlich in die Oberfläche des Leiters. Ferner ist die Stromstärke hier eine mit s veränderliche Größe, und folglich kann man auch den

[1] Ausführlicheres hierüber sehe man in E. MASCART, Handb. d. stat. Elektrizität. Deutsche Ausgabe. Wien 1886. **2.** 529 u. 556. — [2] A. GAUGAIN, C. R. **51.** 932. 1860; Ann. Chim. Phys. (3) **63.** 201. 1861.

Widerstand, selbst pro Längeneinheit gedacht, als veränderlich betrachten; die entsprechenden Formeln sind für ein abgeleitetes Ende, wenn w_0 der Widerstand der Längeneinheit ohne Ausstrahlung, w der Widerstand bis zum Punkte s mit Ausstrahlung, i die betreffende Stromstärke ist:

$$i = \frac{\beta P_1}{w_0} \frac{e^{\beta(l-s)} + e^{-\beta(l-s)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} \quad , \qquad w = \frac{w_0}{\beta} \frac{e^{\beta l} + e^{-\beta l}}{e^{\beta(l-s)} + e^{-\beta(l-s)}} \quad .$$

Endlich ergibt sich als einfachster Spezialfall der eines unendlich langen, einerseits abgeleiteten Drahtes:

$$P = P_1 e^{-\beta s} \quad , \qquad i = \frac{\beta P_1}{w_0} e^{-\beta s} \quad , \qquad w = \frac{w_0}{\beta} e^{\beta s} \quad ;$$

Spannung und Stromstärke nehmen also in geometrischer Progression ab, der Widerstand ebenso zu. Alle diese Entwickelungen sind von besonderer Wichtigkeit für Leitungen zu telegraphischen Kraftübertragungs- und anderen praktischen Zwecken; das ausführliche sehe man daher in den technischen Hilfsbüchern.

Ansteigen des Stromes. Fortpflanzungsgeschwindigkeit.[1] Der stationäre Zustand tritt nicht sofort ein, die Zeit, welche dies erfordert, ist zwar meist sehr klein, unter Umständen aber relativ beträchtlich, und es ist daher von Wichtigkeit, die Verhältnisse während des Ansteigens des Stromes festzustellen; auch hier findet eine fast vollständige Analogie mit dem entsprechenden Problem der Fourierschen Wärmetheorie statt. Da das Potential jetzt mit der Zeit veränderlich ist, so kommt in der Gleichung (11) noch ein Glied mit dP/dt hinzu, und es wird, wenn

$$\alpha^2 = \frac{c}{\lambda q} \tag{14}$$

(vgl. Gleichung 12) gesetzt wird, die Problemgleichung:

$$\frac{\partial^2 P}{\partial s^2} - \alpha^2 \frac{\partial P}{\partial t} - \beta^2 P = 0 \quad . \tag{15}$$

P ist also eine Funktion s und t, geht aber mit der Zeit in eine Funktion von s allein über. Die betreffende Zeit nennt man die Ladungszeit, den während ihrer herrschenden elektrodynamischen Zustand den Ladungsstrom. Die Lösung findet man durch Zerlegung von P in eine Funktion von s und eine solche von t; das Resultat ist, wenn der Anfang des Drahtes stets das Potential P_0 hat, das Ende abgeleitet ist:

$$P = P_0 \frac{e^{\beta(l-s)} - e^{-\beta(l-s)}}{e^{\beta l} - e^{-\beta l}} - 2\pi P_0 e^{-ct} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{n}{n^2\pi^2 + \beta^2 l^2} e^{-(n^2\pi^2/\alpha^2 l^2)t} \sin \frac{n}{\pi l} s \quad .$$

Kann die Ausstrahlung vernachlässigt werden, so wird einfacher

$$P = P_0 \frac{l-s}{l} - 2 P_0 \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n\pi} e^{-(n^2\pi^2/\alpha^2 l^2)t} \sin \frac{n}{\pi l} s \quad .$$

Diese Gleichung, die freilich nur für große Widerstände der Leitung gültig ist, zeigt, daß die Zeit, welche nötig ist, damit das Potential in einem bestimmten Punkte einem bestimmten Bruchteil seines Wertes an der Eintrittsstelle gleich werde, d. h. die „Fortpflanzungsdauer" proportional ist der Kapazität, dem Widerstande der Längeneinheit und dem Quadrate der Länge. Während also Schall und Licht eine bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit haben, ist

[1] Ausführliches hierüber sehe man bei Mascart u. Joubert, Lehrb. d. Elektrizität u. des Magnetismus. Deutsche Ausgabe. Berlin 1886. I. 203.

dies unter den obigen Umständen beim elektrischen Strome (und ebenso beim Wärmestrom) nicht der Fall, vielmehr würde man hier, eine bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit voraussetzend, einen desto kleineren Wert für sie finden. je länger man die zu ihrer Ermittelung dienende Leitungsbahn wählte. Dieses interessante Resultat fand u. a. HAGENBACH[1] durchaus bestätigt bei Messungen, die er z. B. auf der 194 km langen Linie Basel-Luzern-Basel, sowie auf Teilstrecken derselben anstellte, indem er diese Leitungen abwechselnd hinter oder zwischen zwei in geeigneter Weise verbundene Stimmgabeln einschaltete. Für unterirdische oder unterseeische Kabel gelangten FRÖLICH[2] und VARLEY[3] sowie zahlreiche andere Beobachter[4] zu demselben Ergebnis.

Aus dem Gesagten folgt, daß die aus der Gleichung (15) bei Vernachlässigung der Ausstrahlung hervorgehende Gleichung in ihrer Anwendung auf lange Leitungen tatsächlich nur eine einzige unabhängige Variable enthält; führt man diese, z, mittels der Gleichung

$$z^2 = \frac{a^2 s^2}{4t} \tag{16}$$

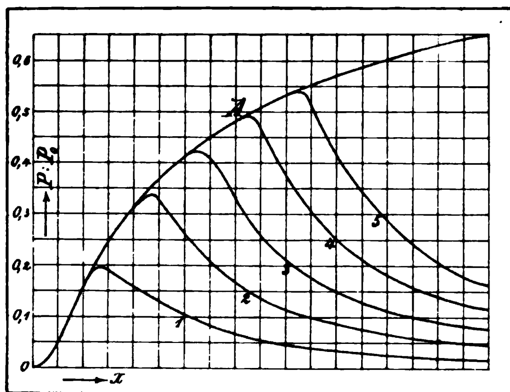
ein, so erhält man

$$\frac{d^2 P}{dz^2} + 2z\frac{dP}{dz} = 0 \quad ;$$

das Integral ist, wenn man für $z = 0$ (d. h. $s = 0$ oder $t = \infty$) $P = P_0$, für $z = \infty$, (d. h. $s = \infty$ oder $t = 0$) $P = 0$ setzt:

$$\frac{P}{P_0} = 1 - \frac{\int\limits_0^z e^{-z^2} dz^2}{\int\limits_0^\infty e^{-z^2} dz^2} = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^z e^{-z^2} dz \quad . \tag{17}$$

Das Potential wird also durch ein KRAMPsches Integral dargestellt und läßt sich somit aus den für dieses zusammengestellten Tabellen berechnen. Graphisch ist das Verhältnis P/P_0 als Funktion von $x = z^2 t = \frac{1}{4} a^2 s^2$ in Figur 59 durch die Kurve A veranschaulicht. Die Kurven 1 bis 5 beziehen sich auf den Fall, daß das Potential in der Eintrittsstelle nicht dauernd erhalten wird, sondern nur während ganz kurzer Zeiten (entsprechend den Werten x, $2x$ u. s. w.) wirksam ist; wie schon ihr Anblick ergibt, kann man derartige Momentanströme als elektrische Wellen bezeichnen, welche den Draht in einer freilich ziemlich komplizierten Weise durchlaufen. Man erhält die Potentialwerte, indem man sich für $t = 0$ das Potential P_0, bald darauf aber das Potential $-P_0$ hergestellt denkt und beide Fälle addiert, entsprechend kon-



Figur 59.

[1] E. HAGENBACH, Arch. de Gen. (3) **12.** 476. 1884; WIED. Ann. **29.** 377. 1886. — [2] O. FRÖLICH, Astr. Nachr. **94.** 134. 1879. — [3] VARLEY, Phil. Mag. (4) **25.** 548. 1863. — [4] Es sei hier noch auf die eingehenden Untersuchungen von GUILLEMIN, C. R. **50.** 181. 473. 913. 1860 u. Ann. Chim. Phys. (3) **60.** 385 hingewiesen.

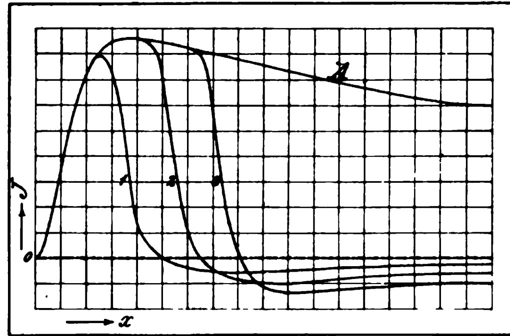
struiert man auch die Kurven. Der Figur 59 kann man eine andere (Figur 60) zur Seite stellen, welche die Stromstärke im Punkte s zur Zeit t für dauernde Ströme (w Widerstand der Längeneinheit)

$$(18)\qquad i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-s^2} \frac{\alpha}{2\sqrt{t}} = \frac{P_0\,\alpha}{w\sqrt{\pi\,t}} \sqrt{\frac{\alpha}{t}}\, e^{-\alpha/t}$$

(Kurve A) und für elektrische Wellen (Kurven 1 bis 3) wiedergibt. Die Stromstärke erreicht in jedem Punkte, wie man sieht, sowohl bei den dauernden, als bei den momentanen Strömen ein Maximum, und zwar nach einer Zeit

$$T = \frac{kw}{2} s^2 \quad \text{bezw.} \quad T_1 = \frac{kw}{6} s^2 = \frac{T}{3} \quad ;$$

bei den letzteren sinkt sie dann rasch und zwar bis unter 0 herab u. s. w.; die Zeit T_1 kann als Fortpflanzungsdauer einer elektrischen Welle aufgefaßt werden. Man kann nun noch Momentanströme von gleichem oder entgegengesetztem Vorzeichen in verschiedener Weise aufeinander folgen lassen und die betreffende Wellenform berechnen — Aufgaben, welche wiederum für die Telegraphie von hervorragender Bedeutung sind. Auch auf die Verallgemeinerung der Betrachtungen für Drähte von geringerer Länge u. s. w. kann hier nicht eingegangen werden.



Figur 60.

Die Lösung des in Rede stehenden Problems hat zuerst Sir W. THOMSON[1] gegeben; bald darauf entwickelte KIRCHHOFF[2] die allgemeine Theorie der Bewegung der Elektrizität in Drähten in etwas anderer Weise, indem er die Induktionswirkung infolge der Änderung der Stromstärke mit in Rücksicht zog und die beiden Grenzfälle kleinen und großen Widerstandes der Leitungsbahn näher ausführte. Dabei ergab sich in ersterer Hinsicht, daß die von THOMSON gemachte Annahme, die Induktion übe keinen merklichen Einfluß, schon bei längeren Luftleitungen, um so mehr aber bei Kabelleitungen gerechtfertigt ist. In zweiter Hinsicht trat der Gegensatz deutlich hervor, wonach die Fortpflanzung des elektrischen Stromes auf zweierlei ganz verschiedenartige Weise erfolgen kann: In Drähten von kleinem Widerstande und kleiner Kapazität erfolgt sie wie beim Schall und Licht mit einer bestimmten Geschwindigkeit, und zwar ist es die Geschwindigkeit des Lichts im leeren Raume. Andernfalls ist das Problem komplizierter, es kommt die Ladungszeit wesentlich in Betracht, d. h. (vgl. oben) die Zeit, welche der Strom, wenn er erregt ist, braucht, um stationär zu werden, oder, anders ausgedrückt, die Zeit, die vergeht, bis die Spannung, die ursprünglich eine Funktion des Ortes und der Zeit ist, in eine reine Funktion des Ortes übergeht; das reziproke dieser Ladungszeit heißt die Ladungsgeschwindigkeit. Nun ist aber die Ladungszeit, wie die Theorie zeigt (s. o.) mit c, w und l^2 proportional (nicht mit der Länge selbst); die Ladungsgeschwindigkeit ist also keine konstante,

[1] W. THOMSON, Phil. Mag. (4) **11.** 146. 1856. — [2] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **100.** 193 u. 351; **102.** 529. 1857; Ges. Abh. p. 131 u. 154; vgl. auch die neuere Abhandlung über die Bewegung in Kabeln; Berl. Monatsber. 1877. p. 598; Ges. Abh. p. 182.

sondern mit der Länge allmählich abnehmende Größe. Ferner macht es einen Unterschied, ob es sich um einen Dauerstrom oder um einen Stromimpuls handelt, im ersteren Falle ist $T = \frac{1}{2} e w l^2$, im letzteren (Fortschreiten des Strommaximums) $T = \frac{1}{6} e w l^2$, also nur $\frac{1}{3}$, d. h. die Geschwindigkeit dreimal so groß.[1]

Die Ergebnisse des Experiments schwanken, was die älteren Versuche betrifft, um die Forderungen der Theorie in weiten Grenzen herum, die sich aber mit der Benutzung einwandfreier Methoden immer mehr einengen, und gegenwärtig unterliegt es keinem Zweifel, daß die Theorie bestätigt wird, daß insbesondere die reine Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Elektrizität in Drähten sehr nahezu mit der des Lichts in freiem Raume (oder in Luft) übereinstimmt — wiederum ein Ergebnis, das dafür spricht, daß der Träger der Erscheinung nicht der Draht, sondern das umgebende Medium ist.

Die Methoden können hier nicht näher besprochen werden; sie zerfallen in zwei Klassen, je nachdem direkt die Geschwindigkeit der fortschreitenden Wellen oder aber der Knotenabstand der aus ihnen erzeugten stehenden Wellen gemessen und hieraus und aus der Schwingungszahl die Geschwindigkeit berechnet wird. Die Versuche der ersten Art beginnen mit WHEATSTONE und schließen mit BLONDLOT; letzterer läßt zwischen Spitzen Funkenpaare überschlagen, denen ein Wegunterschied der Stromwelle (in Drähten) von 1 bis 2 km entspricht, und photographiert diese Funken nach Reflexion an einem rotierenden Hohlspiegel. Die stehenden Wellen andererseits wurden bekanntlich zuerst von HERTZ gemessen und werden im Zusammenhange mit seinen Versuchen behandelt werden. Einige der im Laufe der Zeit gefundenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; einige von ihnen haben natürlich nur historisches Interesse.

1. Freie Drähte.

Beobachter	l (km)	t	l/t	l^2/t(: 100 000)
WHEATSTONE	0·8	0·00000174	460 000	—
FIZEAU u. GOUNELLE[2] (Eisen)	314	0·003085	102 000	319
„ „ (Kupfer)	—	—	178 000	—
WALKER	885	0·02943	—	266
MITCHELL	977	0·02128	—	449
GOULD u. WALKER	1681	0·07255	—	392
GUILLEMIN	1004	0·028	—	360
PLANTAMOUR u. HIRSCH	132·6	0·00895	—	—
SIEMENS u. FRÖLICH[3]	23·37	0·0001014	230 000	—
„ „	3·7	0·0000153	242 000	—
LÖWY u. STEPHAN	863	0·024	—	310
ALBRECHT	1230	0·059	—	256
HAGENBACH	284·8	0·00176	—	461
BLONDLOT[4] (fortschr. Wellen)	1—2	—	297 200	—
HERTZ (stehende Wellen)[5]	—	—	280 000	—
LECHER („ „)[6]	—	—	290 000	—
BLONDLOT („ „)[7]	—	—	297 600	—
GUTTON[8]	—	—	300 000	—

[1] Die allgemeine Theorie der Fortpflanzung elektrischer Wellen in Drähten gehört nicht hierher; es sei daher nur auf die Abhandlung von A. SOMMERFELD (WIED. Ann. **67**. 233. 1899) verwiesen, in der an Beispielen gezeigt wird, wie wenig oder wie stark die Geschwindigkeit elektrischer Wellen in Drähten von der Lichtgeschwindigkeit abweichen kann. — [2] FIZEAU u. GOUNELLE, POGG. Ann. **80**. 158. 1850. — [3] WERNER SIEMENS u. O. FRÖLICH, Berl. Mon.-Ber. 1875. p. 774; POGG. Ann. **157**. 309; daselbst auch weitere Literatur. — [4] R. BLONDLOT, Ann. Chim. Phys. (7) **7**. 442. 1896. — [5] H. HERTZ, Unter. Ausbr. Elektr. Kraft, p. 290; in der ursprünglichen Abhandlung (WIED. Ann. **34**. 551. 1888) steht die Zahl noch mit irrtümlicher Berechnung. — [6] E. LECHER, WIED. Ann. **41**. 850. 1890. — [7] R. BLONDLOT, C. R. **113**. 628. 1891; Ann. Chim. Phys. **10**. 549. — [8] GUTTON, C. R. **128**. 1508. 1899.

2. Kabel.

Beobachter	l	t	l/t	l^2/t(: 100000)
AIRY	434·5	0·109	—	18
FARADAY	2413·5	2	—	29
WHITEHOUSE	801·3	0·79	—	8
VARLEY	434·4	0·0525	—	36
ALBRECHT	305	0·053	—	18
FRÖLICH	796	0·300	—	21
LÖWY u. STEPHAN	926	0·233	—	37

Andere Theorien des elektrischen Stromes. Kürzlich hat HANKEL[1] eine Theorie der galvanischen Schließung aufgestellt, welche von wesentlich abweichenden Auffassungen ausgeht. HANKEL setzt die Stromstärke nicht gleich dem Quotienten aus elektromotorischer Kraft und Widerstand, sondern gleich ihrer Differenz — eine Vorstellung, die bekanntlich auch in der Elektrotechnik vielfach gang und gäbe ist. Der Widerstand ist dann aber erfahrungsgemäß für eine bestimmte Schließung keine konstante, sondern eine mit der Stromstärke proportionale Größe; konstant und für die Schließung an sich charakteristisch wird folglich der Widerstand für die Stromstärke 1, und diese Größe wird die Absorptionszahl u des Leiters genannt. Man hat dann:

(19) $$i = e - w = e - i u = \frac{e}{1 + u} \quad .$$

Ist z. B. in einer Schließung aus einem großen DANIELLschen Elemente und einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt die Absorptionszahl 7, so heißt das: Von einer elektromotorischen Kraft $e = 8$ werden durch die gedachte Schließung 7 Teile absorbiert und nur 1 Teil bleibt als Strom übrig. Auf die elektromotorische Kraft als Einheit Bezug nehmend, kann man auch den Absorptionskoëffizienten $u/(u + 1)$ einführen, der in dem obigen Beispiele 0·875 sein würde. Auf dieser Basis lassen sich nun leicht die Sätze für lineare Ströme ableiten, sie lauten hier natürlich meist ganz anders als in der OHMschen Theorie. Beispielsweise muß man, um in einem Kreise von der Absorptionszahl u die Stromstärke auf die Hälfte zu reduzieren, nicht einen Draht von der Absorptionszahl u, sondern einen solchen von der Absorptionszahl $1 + u$ hinzufügen u. s. w. Es erscheint das zunächst recht künstlich, bei näherer Betrachtung sieht man aber doch, daß die Theorie zu nicht uninteressanten Schlüssen zu führen geeignet ist. Mit Hilfe seines Elektrometers hat HANKEL die Größe u auch experimentell in ihrer Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen gemessen.

In einer gewissen Hinsicht steht übrigens diese Theorie in einem, wenn auch nur losen Zusammenhange mit einer allgemeinen Theorie der stationären Strömung (nicht bloß der elektrischen), welche v. BEZOLD[2] vor einiger Zeit bekannt gegeben hat. Hier wird die Beschleunigung der fließenden Substanz, als Differentialquotient der Geschwindigkeit nach der Zeit, also dv/dt, als Differenz der in der Leiterrichtung s wirkenden Potentialkraft $-dV/ds$ und der Verzögerung w dargestellt, in Formel

(20) $$\frac{dv}{dt} = -\frac{dV}{ds} - w \quad ;$$

für stationäre Ströme, für welche v konstant ist (was nicht erforderlich ist, bei elektrischen Strömen aber anzunehmen ist), wird die linke Seite null, und die

[1] W. HANKEL, WIED. Ann. 39. 369. 1890. — [2] W. v. BEZOLD, WIED. Ann. 3. 12. 1878.

rechte läßt sich in eine Form bringen, in welcher sie eine Verallgemeinerung des OHMschen Gesetzes darstellt.

Stromverzweigung. Stellt man sich ein beliebig verzweigtes System linearer Leiter vor, das nirgends ungeschlossen ist, und in welchem elektromotorische Kräfte beliebig verteilt sind, so wird sich in jedem Teile im allgemeinen eine andere Stromstärke herausbilden, und diese Stromstärken werden von den elektromotorischen Kräften und von den Widerständen der einzelnen Zweige in sehr verwickelter Weise abhängen. Man kann jedoch eine jede bezügliche Aufgabe ohne Schwierigkeit lösen, indem man zwei Gleichungen zugrunde legt, welche aus dem Begriffe der stationären Strömung und aus dem OHMschen Gesetze ohne weiteres folgen, auf deren Wichtigkeit zuerst hingewiesen zu haben jedoch das Verdienst KIRCHHOFFS ist.[1] Der eine der beiden Sätze gilt für jeden Kreuzungspunkt, der andere für jeden einfachen Kreis, der in dem Netzwerk vorkommt. Rechnet man alle e und i in dem einen Sinne positiv, in dem andern negativ, so lauten die beiden Sätze in Formeln:

$$\sum i = 0 \tag{21}$$

$$\sum i w = \sum e \quad , \tag{22}$$

in Worten: 1. Jedem Kreuzungspunkt strömt ebensoviel Elektrizität zu als von ihm weg; 2. in jeder einfachen Schließung ist die Summe aller Produkte aus Widerstand und Stromstärke in den einzelnen Zweigen gleich der Summe aller elektromotorischen Kräfte in der Schließung.[2] KIRCHHOFF hat bewiesen, daß man durch Auflösung dieser für alle Kreuzungen und Schließungen gebildeten Gleichungen nach den sämtlichen i die Ermittelung aller Stromstärken nach folgendem allgemeinen Schema ausführen kann: Die Zahl der Drähte sei n, die Zahl der Kreuzungen m, und es sei $\mu = n - m + 1$; dann ist a) der gemeinschaftliche Nenner aller i die Summe derjenigen Kombinationen aller w zu je μ Elementen welche die Eigenschaft haben, daß nach Fortnahme der betreffenden μ Drähte keine einzige geschlossene Figur übrig bleibt; b) der Zähler von $i_\varkappa$ die Summe derjenigen Kombinationen aller w zu je $\mu - 1$ Elementen, welche die Eigenschaft haben, daß nach Fortnahme der betreffenden $\mu - 1$ Drähte nur eine einzige, und zwar eine den Draht $\varkappa$ enthaltende geschlossene Figur übrig bleibt, wobei aber vor der Summenbildung jede Kombination zu multiplizieren ist mit der Summe der in der betreffenden Schließung befindlichen elektromotorischen Kräfte. Dasselbe allgemeine Problem hat MAXWELL[3] in etwas anderer Weise behandelt, indem er die Potentialdifferenz zwischen zwei beliebigen Kreuzungspunkten durch eine Gleichung darstellte, womit ebenfalls die Lösung aller die Stromverteilung betreffenden Fragen gegeben ist. Neuere Autoren haben verschiedene vereinfachte Rechnungsverfahren bekannt gemacht (s. w. u.).

Einige der wichtigsten aus den obigen Grundlagen fließenden Sätze sind folgende[4]: 1. In hintereinander gereihten Leitern ist die Stromstärke die gleiche, der Widerstand die Summe der einzelnen Widerstände. — 2. In einem System nebeneinander gereihter Leiter ist der reziproke Wert des Widerstandes des Systems gleich der Summe der reziproken Widerstände der einzelnen Leiter, und die Stromstärke in irgend einem Leiter ist derselbe Bruchteil der gesamten Stromstärke wie der Gesamtwiderstand von dem Widerstande des betreffenden Zweiges, in Formel:

$$\frac{1}{W} = \sum \frac{1}{w} \quad , \qquad i_k = I \frac{W}{w_k} \quad ; \tag{23}$$

[1] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **72**. 497. 1847; Ges. Abh. p. 22. — [2] Für die KIRCHHOFFschen Sätze sind zahlreiche Beweise mitgeteilt worden, die jedoch mehr oder weniger nur von didaktischem Werte sind, sodaß die Angabe der Literatur hier unterbleiben kann. — [3] J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus **1**. 419. — [4] Sie rühren teils schon von OHM, teils von KIRCHHOFF (a. a. O.), BOSSCHA (POGG. Ann. **104**. 460. 1858) u. a. her.

unter die einzelnen Drähte verteilt sich hiernach die Stromstärke im umgekehrten Verhältnis ihrer Widerstände. — 3. Wählt man aus einem beliebigen Systeme zwei Drähte 1 und 2 aus, so ist die Stärke des Stromes, welcher in 1 durch eine elektromotorische Kraft in 2 erzeugt wird, gerade so groß, wie die Stromstärke in 2 durch die Wirkung einer ebenso großen elektromotorischen Kraft in 1. Es kann der Fall eintreten, daß eine Kraft in 1 überhaupt keinen Strom in 2 hervorruft, dann wird sie, in 2 wirkend, auch in 1 keinen Strom erzeugen. Zwei solche Zweige kann man als konjugierte Leiter bezeichnen; sie spielen vielfach eine nicht unwichtige Rolle, z. B. kann man jeden von ihnen fortnehmen, ohne die Stromstärke des anderen zu ändern. — 4. Ist ein Zweig eines beliebigen Systems stromlos, so kann man ihn samt der etwa in ihm befindlichen elektromotorischen Kraft fortnehmen, ohne die übrigen Verhältnisse zu ändern; ist eine Kraft in ihm nicht vorhanden, so kann man auch seine Endpunkte direkt miteinander verbinden. — 5. Ist ein Leiter, der ein Element e enthält und mit diesem zusammen den Widerstand w_0 hat, durch zwei Drähte nebeneinander, deren Widerstände w_1 und w_2 sind, geschlossen, so gelten die Formeln

$$i_0 = \frac{(w_1 + w_2) e}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} ,$$

$$i_1 = \frac{w_2 e}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} , \quad i_2 = \frac{w_1 e}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} ;$$

führt man den Widerstand W des Systems der beiden Paralleldrähte ein, so nehmen die Formeln die Gestalt

(24) $$i_0 = \frac{e}{W + w_0} , \quad i_1 = \frac{W}{w} \frac{e}{W + w_0} , \quad i_2 = \frac{W}{w} \frac{e}{W + w_0}$$

an, und diese Formeln gelten dann auch für drei oder mehr parallel geschaltete Drähte, wenn nur für W jedesmal der entsprechende Wert gesetzt wird, z. B. für zwei oder drei Drähte

(25) $$W = \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2} \quad \text{bezw.} \quad W = \frac{w_1 w_2 w_3}{w_1 w_2 + w_1 w_3 + w_2 w_3} .$$

Derartige Nebenschlüsse spielen in der Technik, aber auch bei wissenschaftlichen Arbeiten, oft eine wichtige Rolle, wo es sich um Abschwächung von Elementen oder Meßapparaten, gleichzeitige Messung verschiedener Größen, Sicherheitsschlüsse u. s. w. handelt.

6. Ist umgekehrt ein, kein Element enthaltender Draht vom Widerstande w_0 durch zwei parallele Zweige von den Widerständen w_1 und w_2 geschlossen, deren jeder eine elektromotorische Kraft e_1 bezw. e_2 enthält, so gelten die folgenden Formeln und zwar mit den oberen oder unteren Zeichen, je nachdem die Elemente in dem durch 1 und 2 gebildeten Kreise in gleicher oder entgegengesetzter Richtung wirken:

(26) $$\begin{cases} i_0 = \dfrac{e_1 w_2 \mp e_2 w_1}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} , \\ i_1 = \dfrac{e_1 (w_0 + w_2) \mp e_2 w_0}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} , \quad i_2 = \dfrac{e_2 (w_0 + w_1) \pm e_1 w_0}{w_0 w_1 + w_0 w_2 + w_1 w_2} ; \end{cases}$$

im ersten Falle kann der Zweig Null stromlos werden, er wird es, wenn sich $e_1 : e_2 = w_1 : w_2$ verhält, im zweiten werden die Zweige 1 oder 2 stromlos, wenn die beiden e sich verhalten wie $w_0 : w_0 + w_2$ bezw. $w_0 + w_1 : w_0$.

Zu den Fomeln, betreffend die Verzweigung lineare Ströme, ist neuerdings eine umfangreiche Literatur entstanden, von der hier nur weniges erwähnt werden

kann. Die Bemühungen der betreffenden Autoren richten sich teils darauf, die für die Gültigkeit der Formeln notwendigen Voraussetzungen auf das geringste Maß zurückführen und zu zeigen, in wie weit sie, unabhängig von bestimmten physikalischen Vorstellungen, gelten (etwa wie bei den Bestrebungen der geometrischen Optik), und es hat z. B. AHRENS[1] gezeigt, daß man die KIRCHHOFFschen Formeln aus geometrischen Betrachtungen, die für jedes Liniensystem gelten, ableiten kann. Andererseits handelt es sich um Vereinfachung sowohl der Rechnung als auch der Endformeln für die Stromstärken; hier sind namentlich WASSMUTH[2] und KALISCHER[3] zu nennen. Die Grundidee bei KALISCHER ist die direkte Anwendung des Prinzipes der Superposition (p. 216), das freilich in den KIRCHHOFFschen Sätzen auch enthalten ist, hier aber den Ausgangspunkt bildet; es werden die Stromstärken berechnet, die in dem zu untersuchenden Stromzweige herrschen würden, wenn je nur eine einzige elektromotorische Kraft vorhanden wäre, und dann über alle wirklich vorhandenen summiert; ein Verfahren, das, wie man einsieht, auf das KIRCHHOFFsche hinausläuft, nur daß man eben nur das für den speziellen Zweck notwendige herauslöst. Die Vereinfachung wird besonders groß, wenn auch Selbstinduktionen und Eisenkerne ins Spiel kommen, sowie bei Wechsel- und Drehströmen der verschiedensten Art; jedoch fällt dies nicht in den Rahmen des vorliegenden Artikels.

Anordnung der Stromerzeuger. Wie Drähte, so kann man auch Stromerzeuger, also galvanische (primäre, sekundäre, Thermo-) Elemente, elektrische Maschinen u. s. w. entweder nebeneinander (Parallelschaltung) oder hintereinander (Serienschaltung) anordnen. Diese Frage ist für die Intensität und Ökonomie der zu erzeugenden Ströme von besonderer Wichtigkeit. Schaltet man n Elemente von der Kraft e und dem Widerstand w hintereinander in eine Schließung, die außerdem noch den Widerstand w_0 hat, so ist

$$i = \frac{n e}{n w + w_0} \tag{27}$$

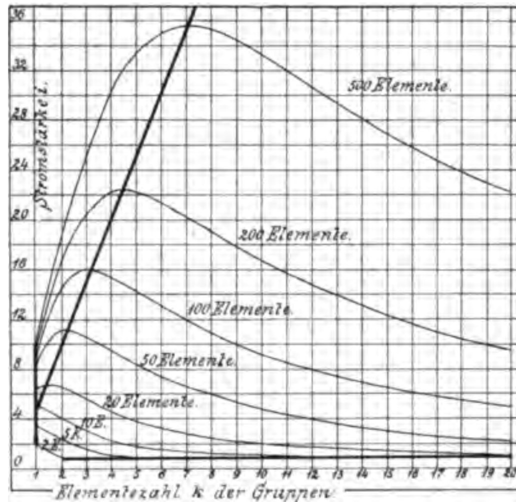
mit der Zahl der Elemente wächst also zwar die Stromstärke, aber allmählich immer langsamer, um sich schließlich dem endlichen Grenzwert $\frac{e}{w}$ zu nähern. Durch Serienschaltung noch so vieler Elemente ist es also nicht möglich, eine beliebige Stromstärke zu erzielen. Schaltet man andererseits n Elemente e parallel ein, so ist ihre gesamte elektromotorische Kraft nur e, da man gewissermaßen nach wie vor nur ein Element, wenn auch mit n-facher Oberfläche hat, von der Oberfläche aber die elektromotorische Kraft nicht abhängt; der Widerstand des Systems ist dagegen nur noch $\frac{w}{n}$, also

$$i = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_0} = \frac{n e}{w + n w_0} \tag{28}$$

und auch hier hat i einen endlichen Grenzwert e/w_0. Auch durch Parallelschaltung beliebig vieler Elemente kann man somit nicht jede beliebige Stromstärke erzielen. Bei den tatsächlichen Wertverhältnissen von e und w selbst für die günstigst konstruierten galvanischen Elemente und in Anbetracht der für w_0 vorhandenen unteren Grenze kann man es, wie man leicht findet, bei Serienschaltung höchstens bis 50, bei Parallelschaltung höchstens bis 30 Ampère bringen. Hiernach könnte man zu schließen geneigt sein, daß es überhaupt prinzipiell un-

[1] W. AHRENS, Math. Ann. **49.** 311. 1897. — [2] WASSMUTH, Mon.-Hefte f. Math. u. Phys. **7.** 49. 1896. — [3] KALISCHER, WIED. Ann. **46.** 113. 1892.

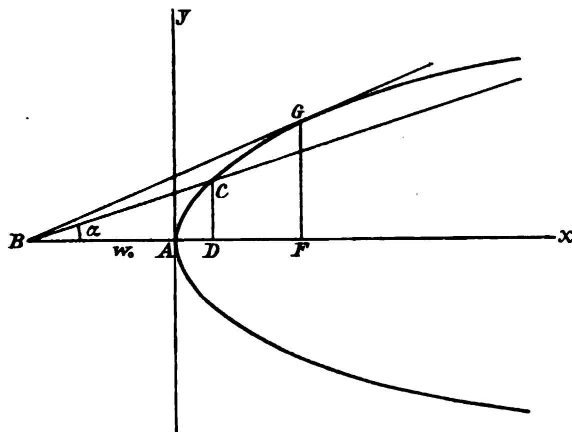
möglich sei, die Stromstärke beliebig zu steigern; das ist aber, wie AUERBACH[1] gezeigt hat, ein Fehlschluß. Bildet man nämlich aus den n Elementen n/k Gruppen zu je k Elementen derart, daß in jeder Gruppe die Elemente parallel, die Gruppen aber hintereinander geschaltet sind und sucht man denjenigen Wert K von k, für welchen i ein Maximum, nämlich I wird, so findet man:



Figur 61.

$$(29)\quad \begin{cases} K = \sqrt{\dfrac{n\,w}{w_0}}\,, \\ I = \dfrac{e}{2}\sqrt{\dfrac{n}{w\,w_0}}\,. \end{cases}$$

Wie man sieht, läßt sich durch Vergrößerung von n auch I unbegrenzt steigern. Zugleich zeigt sich, daß bei dieser Anordnung der Widerstand des Systemes aller Elemente ebenso groß ist, wie der äußere Widerstand w_0 — ein schon von POGGENDORFF[2] gefundener Satz. Eingehender wurden diese Verhältnisse namentlich von WASSMUTH[3] und AUERBACH[4] untersucht. Hier seien nur die beiden speziellen Grenzfälle angegeben, wonach man, wenn w_0 groß gegen w ist (und zwar schon wenn es größer als $\frac{n}{2}\,w$ ist), alle Elemente hintereinander, dagegen, wenn w_0 sehr klein gegen w ist, alle Elemente nebeneinander schalten muß. Ein anschauliches Bild der allgemeinen Verhältnisse gibt Figur 61, für welche $e = 1$, $w = 0{\cdot}1$ und $w_0 = 1$ angenommen ist; die schwachen Kurven zeigen, für verschiedene n, i als Funktion von k, die drei starken Kurven zeigen die Steigerung von i mit n für Parallel-, Serien- und Maximalschaltung; für erstere ist sie am kleinsten, für die letzte bei weitem am größten. Eine andere Darstellung hat GRAWINKEL[5] gegeben (Figur 62). Ist nämlich x der Widerstand der Elementekombination im ganzen, y deren elektromotorische Kraft, w der Einzelwiderstand und n die Anzahl, so ist ohne äußeren Widerstand $y^2 = n\,x/w$. Dies gibt eine Parabel mit n/w als Parameter, x als Abszisse, y als Ordinate. Ver-



Figur 62.

[1] F. AUERBACH, Elektr. Ztschr. 8. 66. 1887. — [2] J. C. POGGENDORFF, Pogg. Ann. 55. 47. 1842. — [3] WASSMUTH, Rep. d. Phys. 1879. p. 536. — [4] F. AUERBACH, a. a. O. Vgl. auch ZETLIN, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. (2) 20. 29. 1888 u. GRAWINKEL, Lum. él. 33. 136. 1889. — [5] GRAWINKEL, Lum. él. 33. 136. 1889.

längert man nun deren Achse von A bis B, nämlich um den äußeren Widerstand w_0, und zieht eine Sekante BC, so ist $i = CD/BD = \operatorname{tg}\alpha$, wird also am größten für die Tangente BG. Für diese ist aber bekanntlich $AB = AF$, d. h. es ist in diesem Falle der äußere Widerstand gleich dem inneren.

Eine andere Frage ist es, wie man die Elemente u. s. w. schalten muß, um sie möglichst gut auszunützen, um also möglichst ökonomisch mit ihnen zu arbeiten. Dieses Problem ist u. a. von WEINHOLD[1] und HANDL[2] behandelt worden. Für den Wirkungsgrad oder das Güteverhältnis γ findet allgemein die Beziehung statt (s. oben p. 203), daß die Größe gleich dem Verhältnis der Polspannung zur ganzen elektromotorischen Kraft, also auch gleich dem Verhältnis des äußeren Widerstandes zum ganzen Widerstande ist:

$$\gamma = \frac{p}{e} = \frac{w_0}{w + w_0} \quad ;$$

in unserem Falle ist also

$$(30) \qquad \gamma = \frac{w_0}{\frac{nw}{k^2} + w_0} \quad .$$

Der Wirkungsgrad hat also sein Maximum bei der reinen Parallelschaltung ($k = n$), hier ist nämlich

$$\gamma = \frac{w_0}{\frac{w}{n} + w_0} \quad ;$$

dagegen ist bei der die größte Stromstärke liefernden Schaltung, weil hier die beiden Nennerglieder einander gleich werden, nur

$$\gamma = 0 \cdot 5 \quad .$$

Zahlenbeispiele hierfür findet man u. a. bei KOLLERT.[3]

Elektrische Brücke. Verbindet man irgend zwei Punkte zweier parallel geschalteter Leiter durch eine neue Leitung miteinander, so heißt letztere die Brücke im speziellen Sinne des Wortes. Im allgemeinen Sinne versteht man dann unter einer elektrischen Brücke auch das ganze betreffende System, d. h. jedes System, welches sich aus den sechs Verbindungslinien von vier Punkten oder, wie man auch sagen kann, aus einem Viereck und seinen beiden Diagonalen zusammensetzt. Der einfachste Fall ist die WHEATSTONEsche Brücke, bei welcher eine elektromotorische Kraft nur in einer Diagonale sich befindet; es läßt sich dann leicht zeigen, welche Werte die Stromstärken in den sechs Zweigen annehmen, und daß insbesondere die Stromstärke in der anderen Diagonale (d. h., wenn das Element zwischen den Punkten a und b liegt, in der Verbindungslinie der Punkte c und d) null wird, wenn sich die Widerstände zweier benachbarter Viereckseiten ebenso verhalten, wie die Widerstände der beiden anderen, von demselben Punkte aus geordneten Viereckseiten. Andere derartige Brücken sind diejenigen von THOMSON, MANCE, WEBER[4] u. s. w.; sie sind von Wichtigkeit für die Ermittelung von Widerständen und werden in dem Artikel über elektrische Leitungsfähigkeit behandelt werden. Hier sei gleich die allgemeinste, von FRÖLICH[5] angegebene Brücke hervorgehoben, bei welcher sich in jedem der sechs Zweige eine elektromotorische Kraft befindet (Figur 63a und b). Die Kräfte in den vier Seiten seien $e_1\, e_2\, e_3\, e_4$, die Kraft in der einen Diagonale, welche bei a geöffnet,

[1] WEINHOLD, Elektrotechn. Ztschr. **8.** 124. 1887. — [2] HANDL, Ztschr. f. Elektrot. **5.** 346. 1887. — [3] KOLLERT, Die galvanischen u. s. w. Stromquellen. Leipzig 1900. p. 9. — [4] H. WEBER, WIED. Ann. **30.** 638. 1887. — [5] O. FRÖLICH, WIED. Ann. **30.** 156. 1887.

bei b geschlossen gedacht ist, sei E, die Kraft in der anderen Diagonale, welche die Brücke vorstelle und demgemäß ein Galvanometer enthalte, sei e; die Widerstände seien, in entsprechender Reihenfolge, $w_1\, w_2\, w_3\, w_4\, W w$, die Stromstärken im Falle a: j_1, $i + j_1$, $i + j_1$, j_1, 0, i, dagegen im Falle b: j_1', $i + j_1'$, $i + j_1' + I$, $j_1' + I$, I, i; die Widerstände sollen also so gewählt sein, daß das Öffnen oder Schließen der einen Diagonale die Stromstärke in der anderen nicht ändert (die Notwendigkeit der übrigen hierin ausgesprochenen Beziehungen sieht man dann leicht ein, die Richtungen sind durch die Pfeile bestimmt). Es gelten dann die vier Gleichungen:

$$e_1 - e + e_4 = j_1 w_1 - i w + j_1 w_4 = j_1' w_1 - i w + (j_1' + I) w_4$$

$$e_2 + e_3 + e = (i + j_1) w_2 + (i + j_1) w_3 + i w = (i + j_1') w_2 + (i + j_1' + I) w_3 + i w;$$

hieraus folgt zunächst

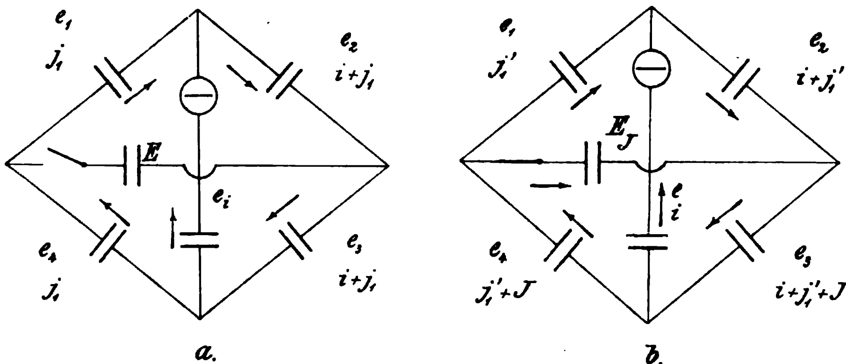
$$(j_1 - j_1')(w_1 + w_4) = I w_4 \quad ,$$

$$(j_1 - j_1')(w_2 + w_3) = I w_3$$

und hieraus schließlich

(31) $$w_1 : w_2 = w_4 : w_3 \quad .$$

Wenn also in der allgemeinen Brücke die Widerstände der vier Seiten in Proportion stehen, so bleibt beim Schließen und Öffnen der einen Diagonale die Stromstärke in der anderen ungeändert. Nach ROSÉN[1] kann man diesen Satz



Figur 63.

folgendermaßen noch verallgemeinern: Wenn eine gewisse Beziehung zwischen den Widerständen in einem willkürlichen Leiternetze besteht und eine elektromotorische Kraft in einem gewissen Leiter A keinen Strom in einem gewissen anderen Leiter B verursacht, so bleibt, wenn man elektromotorische Kräfte beliebig im Netze anbringt und dieselbe Beziehung zwischen den Widerständen erfüllt ist, die Stromstärke in B die gleiche, mag die Leitung A geschlossen oder unterbrochen sein.

Von anderen hierher gehörigen Untersuchungen seien erwähnt:

DUFOUR[2]: Werden in einem Netz, mit beliebig verteilten elektromotorischen Kräften die Widerstände und die Kräfte geändert, so ist nach der Änderung im Vergleich mit dem Zustande vorher

$$\sum \delta i = 0 \quad \text{und} \quad \sum w \delta i = 0 \quad ,$$

Variationsgleichungen, die vielfache Anwendungen zulassen.

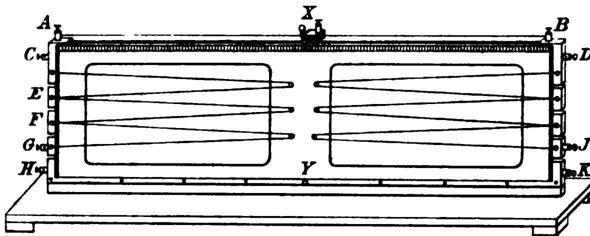
[1] ROSÉN, Öfvers. k. Vetensk. Ak. Förhandl. 1887. p. 203. — [2] DUFOUR, Journ. de Phys. (3) 8. 165. 1899.

Guillaume[1]: Widerstand von Verzweigungen mit Rücksicht auf die Kontakte.

Blaikesley[2]: Interessante Sätze über die Stromverteilungen in Verzweigungsnetzen.

Apparate und Modelle. Sowohl für die einfache Schließung als auch für Verzweigungsnetze und Brücken hat man vielfach Modelle konstruiert; einige derselben beruhen auf Mechanismen, die meisten beruhen aber auf dem Strömungsbilde und sind hydrodynamischen oder aerodynamischen Charakters.

Von Demonstrationsapparaten für Vorlesungen und bequeme, angenäherte Messungen ist hier einer, der von Oberbeck[3] angegeben ist, abgebildet (Figur 64); seine Handhabung ist sehr einfach. AB ist der Metalldraht, x ein beweglicher Kontakt, CG und DJ sind Drähte, die teilweise oder ganz einschaltbar sind. Einen anderen Apparat dieser Art hat Grimsehl[4] beschrieben.



Figur 64.

Hydro- oder aerodynamische Modelle rühren von Grimsehl[5], Claude[6], Shaw[7], Hallock[8], Spies[9], Möller und Schmidt[10] u. a. her. Spies benutzt Wasserströmung in Glasröhren, als Widerstände mehr oder weniger geöffnete Hähne, als Galvanometer ein erweitertes Röhrenstück mit Schwimmer. Bei Möller und Schmidt sind es Luftströme. Stromerzeuger („galvanisches Element") ist eine teilweise mit Wasser gefüllte Glasglocke, in welcher sich zur Variation der Kraft ein hohler Zinkzylinder auf- und abbewegen läßt; Potential ist der Druck im Rohrnetz, Erdpotential der äußere Luftdruck, Widerstände sind mit Sand lose gefüllte U-Röhren; als Strommesser dienen einfache, als Arbeitsmesser zweimal rechtwinklig umgebogene Röhren mit Flüssigkeitsfäden. Übrigens ist es bei solchen Modellen nicht schwer, auch Kondensatoren, Selbstinduktion, Eisenkerne u. s. w. nachzuahmen. Man muß nur immer im Auge behalten, daß solche Modelle nichts beweisen, sondern nur anderweitig festgestelltes anschaulich erläutern.

Flächenströme.

Theorie für ebene Flächen.[11] Denkt man sich eine ebene Platte von sehr kleiner und überall gleicher Dicke, umgeben von Nichtleitern, so sieht man ein, daß die Oberfläche der Platte aus Stromlinien gebildet ist, und daß die Flächen gleichen Potentials, da sie überall der Dickendimension der Platte parallel laufen, sich auf Linien gleichen Potentials reduzieren; man kann sie der Kürze halber Niveaulinien nennen. Man kann also das Problem als ein zweidimensionales betrachten und die Dicke ε, ebenso wie das spezifische Leitungsvermögen λ, dadurch in Rechnung ziehen, daß man die resultierenden Größen mit ihr

[1] Guillaume, C. R. **112.** 223. 1891. — [2] Blakesley, Phil. Mag. (5) **37.** 448. 1894. — [3] A. Oberbeck, Wied. Ann. **47.** 498. 1892. — [4] Grimsehl, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **3.** 294. 1890. — [5] Derselbe, Progr. Cuxhaven 1894. — [6] Claude, Lum. él. **51.** 459 u. 513. 1894. — [7] Shaw, Proc. Roy. Soc. **47.** 462. 1889. — [8] Hallock, Science **8.** 206. 1898. — [9] P. Spies, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **12.** 77. 1899. — [10] Möller u. Schmidt, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **12.** 259. 1899. — [11] G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **64.** 497. 1845; Ges. Abh., p. 1. Man vergleiche ferner: J. C. Maxwell, Cambr. Phil. Trans. **10.** 27. 1856; Scient. Pap. **1.** 155; O. Chwolson, Ztschr. für Math. u. Phys. **23.** 47. 1878.

multipliziert bezw. dividiert. Die Gleichung (1) wird hier, wenn die Flächenkoordinaten x und y sind:

(32) $$\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} = 0 \quad ,$$

sie hat bekanntlich den reellen (oder auch den imaginären Teil) jeder Funktion von $x + iy$ zur Lösung. Setzt man also $P = \varphi$ und

(33) $$U = \varphi + i\psi = F(x + iy) = F(u) \quad ,$$

so sind die Linien $\varphi =$ const. die Niveaulinien und die Linien $\psi =$ const., da sie auf jenen senkrecht stehen, die Stromlinien. Wie man sieht, ist das Problem ganz analog dem der freien Flüssigkeitsstrahlen, und es können demgemäß Lösungen von dort hierher und umgekehrt übertragen werden. Wählt man zunächst für F den log, so wird

$$x + iy = e^{\varphi}(\cos\psi + i\sin\psi)$$

und folglich, wenn

$$e^{\varphi}\cos\psi = r\cos\vartheta \qquad e^{\varphi}\sin\psi = r\sin\vartheta$$

gesetzt wird:

$$\varphi = \log r \qquad \psi = \vartheta \quad .$$

Diese Lösung stellt die Strömung in einer unendlichen Ebene dar, wenn sie aus der peripherischen Unendlichkeit kommt und in irgend einem Punkte A der Ebene verschwindet. Die Niveaulinien sind konzentrische Kreise mit A als Mittelpunkt, welche, wenn sie für gleiche Potentialdifferenzen gezeichnet werden, mit wachsendem r im geometrischen Verhältnis weiter auseinanderrücken, die Stromlinien sind die Radien dieser Kreise, die Stromstärke ist

$$I = \varepsilon\lambda\int ds\frac{\partial\varphi}{\partial n} = -\varepsilon\lambda\int r\,d\vartheta\cdot\frac{1}{r} = -2\pi\varepsilon\lambda \quad .$$

Soll die Stromstärke einen gegebenen Wert I haben, so muß man also setzen:

$$\varphi = \frac{I}{2\pi\varepsilon\lambda}\log r \quad ;$$

soll die Strömung von A in die Unendlichkeit gehen, so ist:

(34) $$\varphi = -\frac{I}{2\pi\varepsilon\lambda}\log r \quad .$$

Punkte, in denen die Strömung in die Platte eintritt, heißen Quellen; Punkte, wo sie die Platte wieder verläßt, Senken (in Analogie mit dem entsprechenden Problem der Hydrodynamik).

Da man hier wie in allen folgenden Fällen einzelne Stromlinien zur Begrenzung machen kann, so stellt obige Lösung auch die Strömung in einer unendlichen Halbebene mit einem Randpunkt als Eintrittspunkt, oder in einem unendlichen Sektor mit dem Scheitelpunkt als Eintrittspunkt dar; nur ist dann I kleiner, nämlich $I = \pi\varepsilon\lambda$ bezw. $I = \omega\varepsilon\lambda$, wenn ω der Bogen des Sektors ist; bezw. es ist zu setzen:

(34a) $$\varphi = -\frac{I}{\omega\varepsilon\lambda}\log r \quad ,$$

damit die Stromstärke I werde.

Um die Strömung in einer kreisförmigen Platte zu erhalten, muß man

$$\varphi + i\psi = \log\frac{(x - a_1) + i(y - b_1)}{(x - a_2) + i(y - b_2)}$$

setzen, wo $a_1\,b_1$ und $a_2\,b_2$ Einströmungspunkt und Ausströmungspunkt sind. Setzt man nun

$$x - a_1 = r_1 \cos\vartheta_1 \qquad y - b_1 = r_1 \sin\vartheta_1$$
$$x - a_2 = r_2 \cos\vartheta_2 \qquad y - b_2 = r_2 \sin\vartheta_2 \quad ,$$

so wird, von konstanten Faktoren abgesehen,

(35) $$\varphi = \log\frac{r_1}{r_2} \qquad \psi = \vartheta_1 - \vartheta_2 \quad .$$

Wie man aus geometrischen Beziehungen leicht findet, sind die Niveaulinien eine Schar von Kreisen, deren Mittelpunkte auf der durch 1 und 2 gelegten Geraden liegen und sogen. harmonische Punkte sind, die Stromlinien sind ebenfalls eine Schar von Kreisen, nämlich die Schar aller durch 1 und 2 hindurchgehenden Kreise. Vorerst bezieht sich diese Lösung auf eine unbegrenzte Ebene; da man diese aber längs den Stromlinien zerschneiden kann, so umfaßt die Lösung zugleich die Strömung in jeder durch zwei Kreisbögen begrenzten ebenen Platte (Mondphase), wenn der Eintritt durch die eine, der Austritt durch die andere Ecke erfolgt, und als Spezialfall den einer Kreisplatte, wenn der Ein- und Austritt in zwei beliebigen Punkten des Randes erfolgt. Außer den Niveaulinien und Stromlinien ist übrigens noch eine dritte Schar von Kurven von Interesse, nämlich die Linien gleicher Stromdichte. Die Stromlinien können nämlich zwar, was einleuchtend ist, als Linien gleicher Stromstärke, aber, da sich jeder Stromfaden vom Einströmungspunkte aus zunächst immer mehr verdickt und dann bis zum Ausströmungspunkt wieder mehr und mehr zusammenzieht, durchaus nicht als Linien gleicher Stromdichte angesehen werden; diese erhält man vielmehr aus der Gleichung

(36) $$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 = \text{const.} \quad ,$$

also im vorliegenden Falle, wie sich leicht findet, aus der einfachen Gleichung

(36 a) $$r_1\,r_2 = \text{const.} \quad ,$$

d. h. die Linien gleicher Stromdichte sind Lemniskaten mit dem Ein- und Ausströmungspunkt als Brennpunkten, und die Stromdichte ist mit dem Produkt $r_1\,r_2$ umgekehrt proportional. In Figur 65 sind diese Verhältnisse dargestellt, die starke Linie ist die beliebig herausgegriffene Begrenzung der Platte; Bedeutung haben natürlich nur die innerhalb der Platte verlaufenden Kurvenstücke.

Um die Strömung in einer Kreisplatte, wenn die Punkte 1 und 2 des Ein- und Austritts im Innern liegen, angeben zu können, muß man die Bildpunkte von 1 und 2 einführen, d. h. diejenigen Punkte 1′ und 2′, welche vom Kreismittelpunkt aus bezw. in denselben Richtungen wie 1 und 2, aber in, den Kreisradius als Einheit gesetzt, reziproken Entfernungen vom Mittelpunkt liegen.

Nennt man alsdann die Entfernungen irgend eines Plattenpunktes von den Punkten 1 und 2 : r_1 und r_2, von den Bildpunkten 1′ und 2′ : r_1' und r_2', so findet man

$$\varphi = \log\frac{r_1\,r_1'}{r_2\,r_2'} \quad .$$

Das System der drei Kurvenscharen ist hier ziemlich verwickelt.

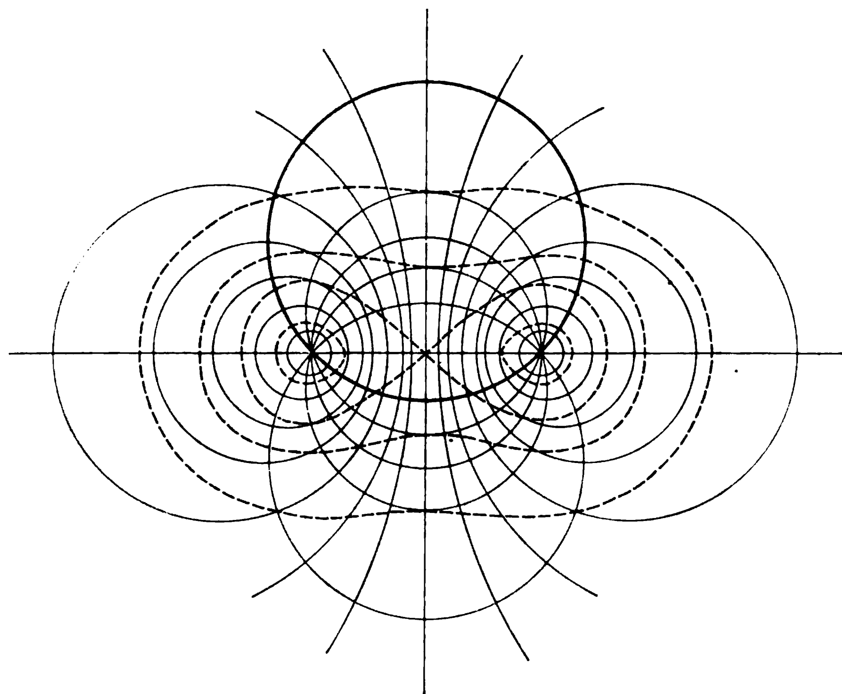
Ganz analog werden die Formeln für den Fall mehrerer Ein- und Ausströmungspunkte.

Von den zahlreichen übrigen Plattenformen, für welche die Verteilung elektrischer Ströme berechnet worden ist, können hier nur noch einige kurz erwähnt werden. Eine dabei vielfach angebrachte Methode ist die der schon ge-

nannten Spiegelbilder. So ist[1] das Potential eines Rechteckes mit zwei Einströmungspunkten eine doppeltperiodische Funktion der Koordinaten u und v und durch die bekannten σ und e ausdrückbar; speziell für ein Quadrat wird, wenn die eintretende Stromstärke 1 ist:

$$\varphi = \frac{1}{\pi \lambda \varepsilon} \log \frac{2\, \sigma^2(u)\, \sigma_2^{\,2}(u)}{\sigma_3^{\,4}(u) - e_1^{\,2}\, \sigma^4(u)} \quad .$$

Den Fall eines ebenen Ringes, d. h. der Fläche zwischen zwei konzentrischen Kreisbögen haben POLONI[2] und DITSCHEINER[3] behandelt, letzterer ebenso den



Figur 65.

Fall eines ebenen Streifens. HENTSCHEL[4] und GEFFROY[5] haben die Strömung in einer lemniskatischen Platte berechnet. Eine sehr fruchtbare, allgemeine Methode zur Auffindung neuer Fälle beruht auf der in den kleinsten Teilen ähnlichen Abbildung kompliziert begrenzter Ebenen auf kreisförmig begrenzten; des näheren wird weiter unten hiervon nochmals die Rede sein. Zuerst hingewiesen wurde auf diese Methode von HEINE[6], ausführlicher entwickelt und auf zahlreiche Fälle angewandt wurde sie dann von HOLZMÜLLER.[7] Den Fall des gleichseitigen Dreieckes hat ZIMMERMANN (Jena 1881) in doppelter Weise, nämlich nach der Bilder- und nach der Abbildungsmethode behandelt, den Fall der Ellipse HEINE (a. a. O.). Ausführliche Literaturangaben in diesen Hinsichten und über ebene Strömungen überhaupt findet man bei AMSTEIN[8] und GUÉBHARD.[9]

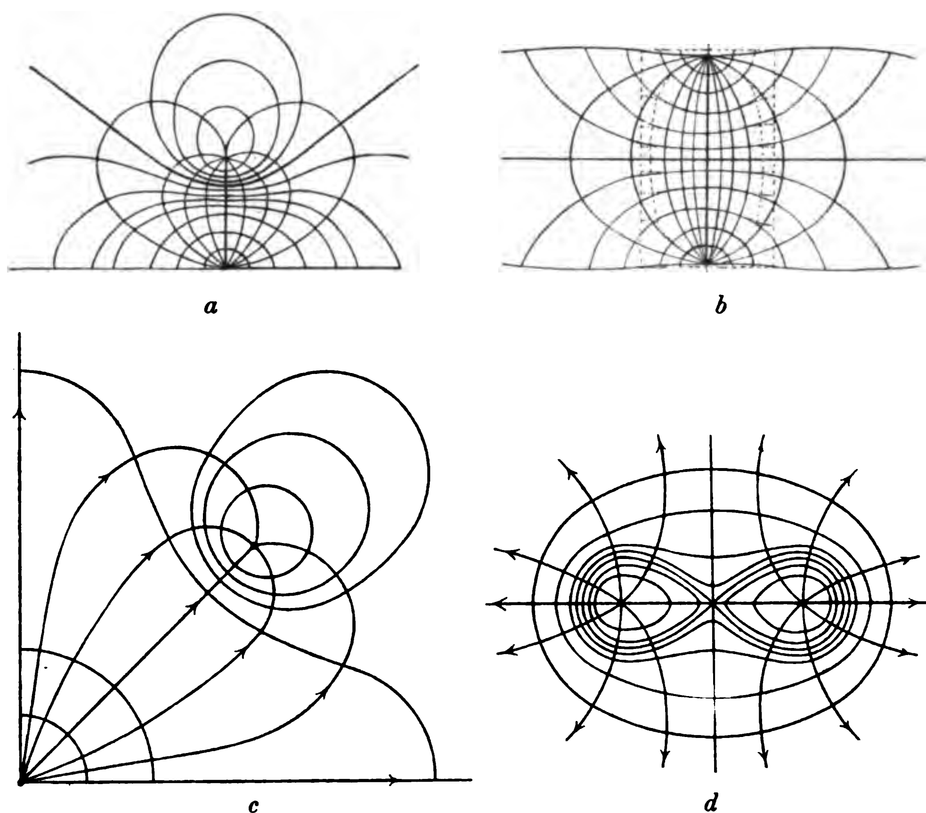
---

[1] Zuerst abgeleitet von JOCHMANN, Ztschr. f. Math. u. Phys. **10**. 48. 1865 und HEINE, Berl. Mon.-Ber. 1874; vgl. ferner KRÜGER, WIED. Ann. **32**. 572. 1887. — [2] POLONI, Nuov. Cim. (2) **11**. 271; **12**. 9. 1874. — [3] DITSCHEINER, WIED. Ann. **5**. 282. 1878. — [4] HENTSCHEL, Progr. Salzwedel 1882. — [5] GEFFROY, Progr. Realgymn. Königsberg 1884. — [6] HEINE, Berl. Mon.-Ber. 1874. p. 186. — [7] HOLZMÜLLER, Einführung in die Theorie der isogonalen Verwandtschaft und der konformen Abbildung. Leipzig 1882. — [8] AMSTEIN, In.-Diss. Zürich 1872. — [9] GUÉBHARD, Journ. de Phys. (2) **1**. 205. 1882; **2**. 87. 1883.

Die neuesten Untersuchungen über den Gegenstand sind die von PEIRCE[1] und A. VAN THYN.[2]

In den Figuren 66*a*—*d* sind einige interessante und auch physikalisch wichtige Fälle abgebildet; *a* (Halbebene, Quelle am Rande, Senke daneben im Innern) und *b* (Parallelstreifen, angenäherte. einfache Lösung) nach AUERBACH[3], *c* (Quadratecke, Quelle in der Ecke, Senke in der Diagonale) nach QUINCKE, *d* (zwei Quellen nebeneinander) nach GUÉBHARD. Sehr zahlreiche Figuren findet man besonders bei HOLZMÜLLER und GUÉBHARD.

Das allgemeine Ergebnis ist hiernach, daß man sich in leitenden Flächen den Strom aus lauter linearen Strömen zusammengesetzt denken darf, deren jeder



Figur 66.

ohne weitere Verzweigungen verläuft, gleichsam als ob die Platte aus lauter von einander isolierten Fäden bestände. Es ist damit ein Verhalten ausgesprochen, ganz analog dem für Schall- oder Lichtwellen durch das HUYGENSsche Prinzip ausgesprochenen, wonach man unter gewissen Umständen ebenfalls nur den Erregungspunkt zu berücksichtigen, alle weiteren Punkte aber nicht mehr als neue Erregungspunkte zu betrachten braucht. Ist diese Vorstellung auch ursprünglich nur eine abstrakte, so tritt sie doch auch bei den elektrischen Strömen in ihren Folgen oft in sehr wesentlichem Maße hervor, indem sie den Gang und die Intensität der Erscheinungen mitbestimmt. Zugleich folgt aus dem Gesagten, daß

[1] PEIRCE, Proc. Am. Acad. 1891. p. 281. — [2] A. VAN THYN, In.-Diss. Amsterdam 1893 (gute Zusammenstellung, aber nichts wesentlich neues, wie das Referat in Beibl. 1894. p. 462 vermuten ließe). — [3] F. AUERBACH, WIED. Ann. 3. 498. 1878.

man auch bei leitenden Flächen von einem Widerstande reden kann. Näher wird hiervon bei den körperlichen Leitern die Rede sein; hier sei nur bemerkt, daß man sich diesen Widerstand auf zwei verschiedene Arten vorstellen kann, nämlich entweder als Gesamtwiderstand der einzelnen nebeneinander laufenden Fäden, deren eben gedacht wurde, oder als Summe der Widerstände der hintereinander geschalteten Plattenstücke vom Einströmungspunkt bis zur ersten Niveaulinie, von dieser bis zur zweiten u. s. w. In den Fällen, in denen man φ und ψ findet, kann man meist auch den Widerstand w berechnen. So ist der Widerstand der KIRCHHOFFschen Kreisscheibe, wenn $p_1 p_2$ die Elektroden, $p_1' p_2'$ ihre Bildpunkte sind und ϱ der Radius der Zuleitungsdrähte ist:

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda\varepsilon} \log\left[\left(\frac{p_1 p_2}{\varrho}\right)^2 \frac{(p_1 p_2')\cdot(p_1' p_2)}{(p_1 p_1')\cdot(p_2' p_2)}\right] \quad ,$$

für einen Parallelstreifen von der Breite b wird:

(37) $$w = \frac{2}{\pi\lambda\varepsilon} \log\frac{4b}{\pi\varrho} \quad .$$

Jene Formel ist später von DOMALIP[1] an einer zwischen Glasplatten befindlichen Schicht von Zinkvitriol bei verschiedener Lage der Elektroden bestätigt worden. Endlich haben sich bei allen diesen Untersuchungen gewisse allgemeine Sätze ergeben, z. B. der aus obigem sofort folgende, daß man Niveaulinien und Stromlinien miteinander vertauschen kann (wobei freilich auch die Begrenzungen die Vertauschung mitmachen müssen)[2], ferner der Satz, daß bei einer solchen Vertauschung die Linien gleicher Stromdichte unverändert bleiben[3] u. s. w.

Experimentelle Prüfung. Um die Verteilung der Ströme in Platten durch den Versuch zu verfolgen, kann man nach KIRCHHOFF[4] zwei verschiedene Verfahren anwenden (von einem angeblichen dritten, den GUÉBHARDschen Ringen, wird später die Rede sein), von denen namentlich das eine überaus leicht zu handhaben ist. Den einen von zwei an ein Galvanometer geschraubten Drähten legt man, während die Platte vom Strome durchflossen wird, an irgend einen ihrer Punkte fest an, wozu man sich eventuell geeigneter Vorrichtungen bedienen kann. Legt man jetzt den anderen Draht an einen anderen Plattenpunkt an, so wird man im Galvanometer eine Ablenkung beobachten; es wird jedoch eine Reihe von Punkten geben, für welche das nicht der Fall ist, und indem man sie ermittelt, findet man eine der Niveaulinien. So kann man nach und nach, indem man den ersten Draht an immer andere Plattenpunkte anlegt, beliebig viele Niveaulinien auf der Platte verzeichnen; die überall auf ihnen senkrecht stehenden Linien sind dann Stromlinien. Die Zuführung des Stromes erfolgt zweckmäßig durch Metalldrähte, deren Enden an die zu Ein- und Austrittsstellen gewählten Plattenpunkte angelötet werden. Die andere Methode besteht in der Beobachtung der Wirkung der Scheibe auf eine darüber hängende Magnetnadel; die Theorie dieser Methode ist zwar im allgemeinen sehr verwickelt, dagegen ziemlich einfach, wenn die Nadel dicht über die Scheibe gehängt wird, weil man dann die Wirkung aller nicht unmittelbar unter der Nadel liegenden Teile vernachlässigen, also z. B. auch annehmen kann, die ganze Ebene sei gleichmäßig von Elektrizität durchflossen; man muß dann nur die Nadel möglichst kurz wählen und sie durch Verschiebung der Scheibe der Reihe nach über möglichst viele Punkte derselben bringen, wobei es gut ist, jedesmal die Ablenkung nach beiden Richtungen zu beobachten.

[1] DOMALIP, Wien. Ber. (2) **68.** 303. 1873. — [2] A. TOEPLER, POGG. Ann. **160.** 387. 1877. — [3] HAUBNER, Wien. Ber. (2) **93.** 46. 1886, wo auch spezielle Fälle behandelt werden. — [4] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **64.** 497. 1845; **67.** 344. 1846; Ges. Abh. p. 1 u. p. 17.

Die Beobachtungen, welche nach diesen Methoden vielfach angestellt worden sind, haben die Theorie in sehr befriedigender Weise bestätigt, sie haben aber auch zur Kenntnis der Verteilung geführt in Fällen, wo die Berechnung unmöglich oder zu kompliziert ist. Es muß hier genügen, die wichtigere Literatur anzugeben: KIRCHHOFF[1] (Kreisscheiben), QUINCKE[2] (Qadrat), GEFFROY[3] (Lemniskate), AUERBACH[4] (unendliche Halbebene und unendlicher Parallelstreifen), FOSTER und LODGE[5], ADAMS[6] u. s. w. Auch die Kurven gleicher Stromdichte kann man nach MACH[7] demonstrieren und fixieren, indem man die dünn gewählte Platte mit einer Lösung von Wachs in Äther übergießt; nach dem Verdunsten des Äthers ruft ein kräftiger hindurchgeschickter Strom Abschmelzungskurven hervor. Bei einem kreisförmigen Silberblättchen erwiesen sie sich, wie die Theorie verlangt, als Lemniskaten. TSCHIRJEW[8] endlich hat an dem KIRCHHOFFschen Fall untersucht, ob die gedachte Vertauschbarkeit der Niveau- und Stromlinien wirklich statt hat, und ob dabei das System der Stromdichtekurven ungeändert bleibt; das Ergebnis war eine vollständige Bestätigung der Theorie.

Stromverteilung in gekrümmten Platten. Zur Lösung dieses Problems, das sowohl vom mathematischen als auch vom theoretisch physikalischen Standpunkte von besonderem Interesse ist, haben in erster Linie KIRCHHOFF[9], LIPSCHITZ[10], C. NEUMANN[11], TÖPLER[12] und UMOW beigetragen. Insbesondere hat KIRCHHOFF gezeigt, daß das vorliegende Problem in der innigsten Beziehung steht zu dem altberühmten Problem, eine krumme Fläche auf einer Ebene so abzubilden, daß die kleinsten Teile einander ähnlich werden. Sind nämlich p und q die GAUSSschen Flächenkoordinaten, die mit den rechtwinkligen Raumkoordinaten xyz durch die Gleichungen

$$dx = a\,dp + a'\,dq \quad , \quad dy = b\,dp + b'\,dq \quad , \quad dz = c\,dp + c'\,dq$$

und mit dem Linienelement ds durch die Gleichung

$$ds^2 = E\,dp^2 + 2\,F\,dp\,dq + G\,dq^2$$

verknüpft sind, wobei zur Abkürzung

$$E = a^2 + b^2 + c^2 \quad , \quad F = aa' + bb' + cc' \quad , \quad G = a'^2 + b'^2 + c'^2$$

gesetzt ist, so lautet die Gleichung des elektrischen Potentials

$$(38) \qquad \frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{F\frac{\partial\varphi}{\partial p} - E\frac{\partial\varphi}{\partial q}}{\sqrt{EG-F^2}}\right) - \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{G\frac{\partial\varphi}{\partial p} - F\frac{\partial\varphi}{\partial q}}{\sqrt{EG-F^2}}\right) = 0 \quad .$$

Führt man statt p und q neue Variable p' und q' ein, nennt φ' die entsprechende Funktion derselben, die durch Einsetzen gleich φ wird und bestimmt p' und q' so, daß $ds'^2 = E'^2(dp'^2 + dq'^2)$, d. h. $F' = 0$, $G' = E'$ wird, so wird die Gleichung für φ'

$$(38\,a) \qquad \frac{\partial^2\varphi'}{\partial p'^2} + \frac{\partial^2\varphi'}{\partial q'^2} = 0 \quad ;$$

---

[1] G. KIRCHHOFF, a. a. O. — [2] G. QUINCKE, POGG. Ann. **97**. 382. 1856. Man vergleiche seine Zeichnung mit den von RIECKE u. KRÜGER (Gött. Nachr. 1888. p. 355) experimentell für Flüssigkeitsströmung durch ein Quadrat erhaltenen, wobei man die Analogien und Unterschiede deutlich erkennen wird. — [3] GEFFROY, a. a. O. — [4] F. AUERBACH, WIED. Ann. **3**. 498. 1878. — [5] C. FOSTER u. O. J. LODGE, Phil. Mag. (4) **49**. 385 u. 453; **50**. 475. 1875; (5) **1**. 373. 1876; Berechnung u. Beobachtung in verschiedenen Platten, u. a. auch in Dreiecken. — [6] ADAMS, Phil. Mag. (4) **50**. 548. 1875. — [7] E. MACH, Rep. de Phys. **6**. 10. 1870. — [8] TSCHIRJEW, WIED. Ann. **3**. 196. 1878. — [9] G. KIRCHHOFF, Berl. Mon.-Ber. 1875. p. 487; Ges. Abh. p. 56. — [10] LIPSCHITZ, CRELLES Journ. **58**. 152. 1861; **61**. 1. 1863. — [11] C. NEUMANN, Math. Ann. **10**. 569. 1876. — [12] A. TOEPLER, POGG. Ann. **160**. 375. 1877.

einerseits ist also das Problem auf die Strömung in ebenen Platten zurückgeführt, andererseits die krumme Fläche pq auf einer Ebene $p'q'$ in den kleinsten Teilen ähnlich abgebildet. Kann man also eine gegebene krumme Fläche auf einer ebenen abbilden, und kennt man eine mögliche Elektrizitätsbewegung in der Ebene, so kann man daraus unmittelbar eine solche in der gegebenen krummen Fläche ableiten, die Stromlinien sowohl als die Niveaulinien entsprechen sich dabei ebenfalls, und wenn somit die Abblildung noch die Bedingung erfüllt, daß die Begrenzungen der krummen und der ebenen Fläche einander entsprechen, so ist auch die elektrische Bedingung erfüllbar, daß die Grenzen in beiden Fällen Stromlinien seien.

Die angedeutete Methode hat vor anderen den Vorzug, daß, während letztere immer nur einen bestimmten Fall, und zwar meist durch einen Kunstgriff, lösen, die KIRCHHOFFsche von umfassendem Charakter ist. Das zeigt sich z. B. darin, daß KIRCHHOFF sie zur Lösung zweier schon vorher von BOLTZMANN[1] behandelter Fälle verwenden konnte, des Falles einer Kugel und desjenigen eines Zylinders. Für die Kugel sind bekanntlich zwei der wichtigsten Abbildungsarten die MERCATORsche und die stereographische; für die Anwendung auf elektrische Strömungen ist die letztere die wichtigere, bei ihr entspricht bekanntlich einem Kugelpunkte derjenige Punkt der außerhalb gelegenen Ebene, in welchem der vom gegenüberliegenden Pole nach dem Kugelpunkt gezogene Strahl die Ebene trifft. Ist nur ein Eintritts- und ein Austrittspunkt vorhanden, so sind nach Obigem in der Ebene Niveaulinien und Stromlinien Kreise, sie sind es also, da bei dieser Projektionsart die Bilder von Kreisen Kreise sind, auch auf der Kugel; die Niveaukreise erhält man dabei, wie aus der Theorie der harmonischen Punkte folgt, wenn man im Ein- und Ausströmungspunkte Tangentialebenen an die Kugel legt und durch ihre Schnittlinie alle möglichen Ebenen zieht; deren Schnittlinien mit der Kugel sind die Niveaukreise. Zur Verwirklichung dieser Abbildung hat man

$$p' + iq' = a \cdot e^{p+iq} = a \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} (\cos w + i \sin)\, \omega$$

zu setzen, sodaß

$$p' = a \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} \cos \omega \quad , \qquad q' = a \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} \sin \omega$$

wird; die Polarkoordinaten in der Ebene sind dann einfach

$$a \operatorname{tg} \frac{\Theta}{2} \quad \text{und} \quad \omega \quad .$$

Die Abbildung läßt sich leicht geometrisch darstellen; die beigegebene Figur 67 macht darüber weitere Angaben überflüssig. AB' ist $= a$, Q und S Quelle und Senke, Q', S' ihre Bilder, P und P' irgend ein Kugelpunkt und sein Bild; Kugel und Ebene sind stark gezogen, die Niveaulinien (Kreise, von der Kante gesehen) schwach, die Abbildungslinien gestrichelt, die Hilfslinien gestrichelt und gepunktet; die Stromlinien sind, um das Bild nicht zu verwirren, fortgelassen.

Andere Fälle sind die Kugelkalotte (Lösung ganz analog wie für die volle Kugel, nur daß die ebene Fläche hier nicht unbegrenzt, sondern kreisförmig ist, einfachster Fall der, wo Ein- und Ausströmungspunkt auf dem Rande der Kalotte bezw. Kreisebene liegen)[2], Zylinder (BOLTZMANN und KIRCHHOFF, sowie experimentell AUERBACH a. a. O.) u. s. w. Für Rotationsflächen, deren konforme Abbildung sich über die ganze Ebene erstreckt, hat FLEISCHMANN[3] einen interessanten Satz abgeleitet: Schaltet man eine solche Rotationsfläche in die Strom-

[1] L. BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) **52.** 214. 1865. — [2] Ganz allgemein später von WOLF: In.-Diss. Leipzig 1876 behandelt. — [3] FLEISCHMANN, Wien. Ber. (2) **104.** 227. 1895.

leitung derart ein, daß die beiden Elektroden auf einem Parallelkreis liegen, so ist der Widerstand von der Form der Rotationsfläche unabhängig und gerade so groß wie — ceteris paribus — für die unbegrenzte Ebene. Es muß hier an diesen Hinweisen genügen.

Figur 67.

Körperliche Ströme.

Widerstand körperlicher Leiter. Während für einen linearen Leiter der Begriff des Widerstandes stets existiert und stets einen bestimmten Sinn hat, ist dies bei einem körperlichen Leiter nur dann der Fall, wenn auf seiner Oberfläche nur ein zusammenhängendes Flächenstück sich befindet, in welchem Elektrizität einströmt, ebenso nur eines, durch welches sie austritt, wenn das Potential in der ganzen erstgenannten Fläche einen, in der ganzen anderen einen zweiten konstanten Wert hat, und der Rest der Oberfläche sich aus Stromlinien zusammensetzt. Die drei Teile der Oberfläche sind also durch die Gleichungen

$$(39) \qquad P = P_0 \quad , \qquad P = P_1 \quad , \qquad \frac{\partial P}{\partial n} = 0$$

charakterisiert. Durch die Grenzwerte ist alsdann P überall eindeutig bestimmt, und es ist, Homogenität des Körpers vorausgesetzt und unter ds ein Oberflächenelement verstanden:

$$(40) \qquad w = \frac{P_1 - P_0}{\lambda \int ds \frac{\partial P}{\partial n}} \quad ;$$

ist der Körper nicht homogen, besteht er aber aus Schichten von an sich homogener Beschaffenheit, so kann man ohne Schwierigkeit den Begriff des Widerstandes übertragen, indem man λ variabel nimmt und die elektrischen Differenzen an den Schichtgrenzen berücksichtigt. Die Anwendung und Ausrechnung für bestimmte Fälle unterliegt natürlich meist großen Komplikationen, in manchen selbst einfachen Fällen muß man sich mit einer angenäherten Ermittelung des Widerstandes begnügen, nur in wenigen kann man sie genau ausführen.[1] Ein solcher Fall ist

[1] Von bezüglicher Literatur sei erwähnt: SMAASEN, POGG. Ann. **69.** 161. 1846; **72.** 435. 1847. H. WEBER, CRELLES Journ. **76.** 1. 1873.

der einer Kugel[1] vom Radius r, auf deren Oberfläche zwei Drähte von den Radien a und b in Punkten münden, deren Zentriwinkelabstand ε ist:

$$w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left[2r\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}\right)+\log\frac{r^2}{ab}+2\log\left(2\sin^2\frac{\varepsilon}{2}+2\sin\varepsilon\right)-\frac{2}{\sin\varepsilon}\right] \quad ,$$

und speziell, wenn die Drähte an den Enden eines Durchmessers münden:

$$(41) \qquad w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left[2r\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}\right)+\log\frac{9r^2}{ab}-2\right] \quad .$$

Wird endlich der Kugelradius ∞, so wird für eine Entfernung s zwischen den Elektroden, wie sich übrigens auch direkt ergibt:

$$(41\,\mathrm{a}) \qquad w = \frac{1}{2\pi\lambda}\left(\frac{1}{a}+\frac{1}{b}-\frac{2}{s}\right) \quad .$$

Andere Fälle kann man aus der Erwägung ableiten, daß für einen unbegrenzten schlechten Leiter, in welchem eine Metallelektrode von der Kapazität C liegt, der Widerstand $1/4\pi\lambda C$ ist. So ergibt sich: für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid

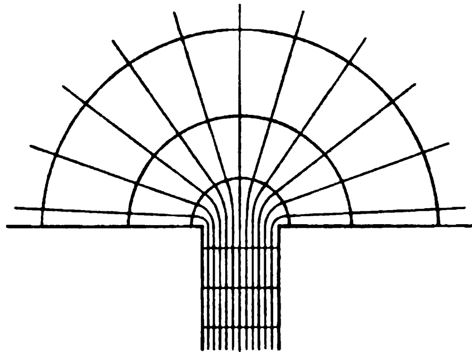
$$w = \frac{1}{4\pi\lambda\sqrt{a^2-c^2}}\left(\frac{\pi}{2}-\operatorname{arc\,tang}\frac{c}{\sqrt{a^2-c^2}}\right) \quad ,$$

für ein verlängertes

$$w = \frac{1}{8\pi\lambda\sqrt{c^2-a^2}}\log\frac{c+\sqrt{c^2-a^2}}{c-\sqrt{c^2-a^2}} \quad ,$$

woraus sich auch die Fälle einer Scheibe und eines Zylinders ohne weiteres ableiten lassen.[2]

Ausbreitungswiderstand. Hierunter versteht man den Widerstand eines Zylinders, der an einem Ende in den unendlichen Halbraum übergeht; praktisch gesprochen also den Widerstand eines zylindrischen Stabes oder Drahtes, der in eine breite Platte oder einen voluminösen Körper übergeht. Der Widerstand einer solchen Kombination ist nicht einfach gleich der Summe der Widerstände ihrer beiden Bestandteile, weil die Stromlinien erst den Übergang vom geradlinig parallelen Verlauf zum (eben oder räumlich) radialen Verlaufe, die Niveauflächen den entsprechenden von Ebenen in Kreise bezw. Kugeln, bewerkstelligen müssen, wie dies in Figur 68 angedeutet ist. Das Problem, das theoretisch von MAXWELL[3] und Lord RAYLEIGH[4], experimentell von MASCART, DE NERVILLE und BENOIT[5], KOHLRAUSCH[6] (von diesen bei Gelegenheit von Ohmbestimmungen) und im Hinblick auf das Problem selbst von SHRADER[7] behandelt ist, bietet, von seiner



Figur 68.

[1] HICKS, Mess. of math. 1883. p. 183; Beibl. 1884. p. 226. — [2] A. OBERBECK, Elektr. Ztschr. 4. 216. 1883. — [3] J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus 1. § 308. — [4] Lord RAYLEIGH, Trans. Roy. Soc. 1871. p. 77; Proc. Lond. Math. Soc. 7. 74. 1875. — [5] E. MASCART, DE NERVILLE et BENOIT, Résumé etc. 1884. p. 66. — [6] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 35. 718. 1888. — [7] W. SHRADER, In.-Diss. Straßburg 1891; WIED. Ann. 44. 222. 1891.

praktischen Wichtigkeit ganz abgesehen, insofern ein hohes theoretisches Interesse dar, als es mutatis mutandis identisch ist mit der Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit durch eine zylindrische Röhre in den freien Raum und mit den Resonanztönen der Luft in einer offenen Pfeife (hydrodynamischer Widerstand bezw. akustischer Widerstand, vgl. KIRCHHOFF, Mechanik, p. 212 und 342). Der Gedankengang der Berechnung ist der, daß man statt P zwei Funktionen Q_1 und Q_2 betrachtet, welche alle Eigenschaften von P haben, mit der einzigen Ausnahme, daß an der Übergangsstelle von Draht und Platte, wo P mit seinen Differentialquotienten wie überall stetig sein muß, Q_1 mit seinen Differentialquotienten bezw. Q_2 ohne dieselben unstetig wird; offenbar ist es leichter, diese Funktionen anzugeben als P selbst. Durch die eine erhält man eine untere, durch die andere eine obere Grenze für den Widerstand. Ist der Radius des Drahtes a, seine Länge l, λ die Leitfähigkeit des Drahtes, λ' die des Körpers, so wird hiermit:

$$\frac{1}{\pi \lambda a^2}\left(l + \frac{\lambda}{\lambda'}\frac{\pi}{4}a\right) < w < \frac{1}{\pi \lambda a^2}\left(l + \frac{\lambda}{\lambda'}\frac{3\pi}{8}a\right) ,$$

oder für $\lambda = \lambda'$ und ausgerechnet:

$$(42) \qquad \frac{1}{\pi a^2}(l + 0{\cdot}785\, a) < w < \frac{1}{\pi a^2}(l + 0{\cdot}849\, a) .$$

Das erste Glied der Grenzwerte ist, wie man sieht, der Widerstand des Drahtes für sich, das zweite Glied stellt also den Zusatzwiderstand wegen des Überganges in die Platte dar, analog der „reduzierten Länge“ zylindrischer Pfeifen; dies ist der Ausbreitungswiderstand. In zweiter Annäherung hat RAYLEIGH später für die obere Grenze den Faktor 0·824 gefunden, sodaß man sagen kann, man erhalte die reduzierte Länge, indem man zur wirklichen Länge $\frac{4}{5}$ der Drahtdicke hinzufügt. Besteht die Platte aus anderem Material wie der Draht, so wird das Zusatzglied kleiner oder größer, je nachdem der Körper besser oder schlechter als der Draht leitet.

Die oben zitierten Versuche wurden teils mit einem Elektrolyten auf direktem Wege, teils mit Quecksilber durch fortgesetztes Zerbrechen der es enthaltenden Kapillarröhre (wobei der Ausbreitungswiderstand absolut immer derselbe bleibt, also verhältnismäßig immer größer wird) ausgeführt. Nach dem einen Verfahren erhielt SCHRADER 0·804, nach dem andern 0·805; die Einzelwerte schwankten zwischen 0·796 und 0·817.

Ebenso wie der Widerstand eines Drahtes hiernach zu vergrößern ist, wenn der Draht plötzlich in eine Platte oder dergl. übergeht, so ist auch der Widerstand eines massiven Zylinders kleiner als sein elementarer Wert, wenn der Strom in der Mitte der einen Endfläche ein-, in der Mitte der andern austritt, ein Fall, den KIRCHHOFF[1] behandelt hat; es ist nämlich angenähert

$$(42\,a) \qquad w = \frac{l - 0{\cdot}77\, a}{\pi a^2} ,$$

wo wieder l die Länge, a der Radius des Zylinders ist.

Widerstand einiger einfacher Körper. Im Anschlusse hieran seien noch einige praktische Angaben gemacht.

1. Unendliche Ebene, in die zwei Drähte vom Radius a und Abstand d einmünden . . . . $w = \frac{1}{\pi\lambda}\left(\frac{1}{a} - \frac{1}{d}\right)$,

speziell, wenn d groß gegen a ist $w = \frac{1}{\pi\lambda a}$.

[1] G. KIRCHHOFF, Berl. Mon.-Ber. 1883. p. 519.

2. Abgestumpfter Kegel (Länge l, Dicken an den Enden D und d) $w = \frac{4\,l}{\lambda\, D\, d\, \pi}$.

3. Kugelschale in Richtung der Radien (r und R innerer und äußerer Radius, $d = R - r$ Dicke) . . . . . . $w = \frac{1}{4\pi\lambda}\frac{R-r}{R\,r} = \frac{1}{4\pi\lambda}\frac{d}{R\,r} = \frac{1}{4\pi\lambda}\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R}\right)$.

4. Dasselbe für sehr großes R (Raum, in dem eine kleine Kugel sich befindet . . . . $w = \frac{1}{4\pi\lambda r}$.

5. Hohlzylinder mit den beiden Oberflächen als Ein- und Austrittsstelle (R und r Radien, h Höhe) . . $w = \frac{1}{2\pi\lambda h}\log\left(\frac{R}{r}\right)$.

6. Kugel vom Radius r, in die zwei Drähte vom Radius a in Punkten münden, deren Zentriwinkelabstand $2\,\varepsilon$ ist . . . . $w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left\{\frac{4\,r}{a} + \lg\frac{r^2}{a^2} + 2\log\left(2\sin^2\frac{\varepsilon}{2} + 2\sin\varepsilon\right) - \frac{2}{\sin\varepsilon}\right\}$,

speziell für diametral gegenüberstehende Einmündungen ($\varepsilon = 90^0$): $w = \frac{1}{4\pi\lambda r}\left(\frac{4\,r}{a} + \lg\frac{9\,r^2}{a^2} - 2\right)$.

7. Unbegrenzter Raum mit zwei kleinen Kugeln als Ein- und Austrittsstelle (Radius r) . . . . $w = \frac{1}{2\pi\lambda r}$.

8. Halbraum mit zwei kleinen Kugeln in der Oberfläche . . . . . . $w = \frac{1}{\pi\lambda r}$.

9. Raum mit einer kleinen kreisförmigen Platte . . . . $w = \frac{1}{8\lambda r}$.

10. Halbraum mit einer kleinen Kreisplatte in der Oberfläche . . . $w = \frac{1}{4\lambda r}$.

11. Raum mit rechteckigen Platten, angenähert (Seiten a und $n\,a$, $N = [1 + n]^2 - 8\,n/\pi$) . . . . $w = \frac{1}{\pi\lambda a\sqrt{N}}\log\frac{n + 1 + \sqrt{N}}{n + 1 - \sqrt{N}}$.

Von diesen Formeln haben einige eine ganz bestimmte Bedeutung und Wichtigkeit für praktische Fälle. So kann die Formel 2 Anwendung finden auf den Widerstand von Drähten oder Quecksilbersäulen, deren Dicke keine genau gleichmäßige ist, sondern in konischer Art variiert, wobei man sie, wenn das Kaliber abwechselnd zu- und abnimmt, entsprechend in einzelne Teile zerlegt denken kann.[1] Nimmt man bei einem konischen Drahte einfach die mittlere Dicke zur Grundlage, so erhält man:

$$w' = \frac{16\,l}{(D + d)^2\pi\lambda} = \frac{4\,l}{\left[D\,d + \frac{(D - d)^2}{4}\right]\pi\lambda} \quad ;$$

nimmt man den mittleren Querschnitt, so wird:

$$w'' = \frac{8\,l}{(D^2 + d^2)\pi\lambda} = \frac{4\,l}{\left[D\,d + \frac{(D - d)^2}{2}\right]\pi\lambda} \quad ;$$

[1] B. WEINSTEIN, Elektrot. Ztschr. 9. 25. 1888.

der relative Fehler, den man dabei begeht, ist also:

$$f = \frac{\left(1 - \frac{d}{D}\right)^2}{4\frac{d}{D}}\,, \qquad f' = \frac{\left(1 - \frac{d}{D}\right)^2}{2\frac{d}{D}}\,,$$

z. B. für

$$\begin{array}{lllllll} d/D = \frac{1}{2} & \frac{2}{3} & \frac{3}{4} & \frac{4}{5} & \frac{9}{10} & \frac{99}{100}\,, \\ f = \frac{1}{8} & \frac{1}{24} & \frac{1}{48} & \frac{1}{80} & \frac{1}{360} & \frac{1}{39600}\,, \\ f' = \frac{1}{4} & \frac{1}{12} & \frac{1}{24} & \frac{1}{40} & \frac{1}{180} & \frac{1}{19800}\,; \end{array}$$

es ist also immer noch doppelt so gut die durchschnittliche Dicke als den durchschnittlichen Querschnitt zu nehmen. Die Formel 4 stellt den Widerstand zahlreicher galvanischer Elemente dar, insofern der wesentliche und meist allein in Betracht kommende Bestandteil ihres Widerstandes derjenige der Flüssigkeit zwischen den beiden metallischen Zylinderoberflächen ist. Mit der Höhe dieser Schicht ist er, wie zu erwarten war, umgekehrt proportional; dagegen hängt er interessanter Weise nicht von der Dicke dieser Schicht an sich, sondern nur von dem Verhältnis ihres inneren zu ihrem äußeren Radius ab, er kann also, wenn nur dieses Verhältnis das gleiche ist, für Elemente von sehr kleinem und sehr großem Querschnitt derselbe sein — eine Erscheinung, welche begreiflich wird, wenn man erwägt, daß bei dem weiten Elemente zwar die Stromlinienlänge beträchtlicher, in demselben Verhältnis aber auch der durchschnittliche Flächeninhalt der Niveauschichten größer ist. Man wird sich hiernach bei der Konstruktion von Elementen, die einen kleinen Widerstand haben sollen, zu richten haben. Die letzten Formeln endlich stehen in nahem Zusammenhange mit dem Problem des Erdwiderstandes, insbesondere für telegraphische Leitungen. Ob man dabei die Erde näher als Ganzraum oder näher als Halbraum zu betrachten habe, wird davon abhängen, ob man die betreffenden Platten mehr oder weniger tief in das Erdreich hinabsenkt, im allgemeinen wird sich der Widerstand zwischen beiden Grenzen halten. Das Bemerkenswerteste an den Formeln ist, daß der Widerstand von der Entfernung zwischen den beiden Platten, also Stationen, nicht abhängt, was zwar in der Wirklichkeit nur in roher Annäherung der Fall sein wird, aber doch die bekannten Verhältnisse der Praxis verständlich macht; außerdem ist der Widerstand desto kleiner, je größer die Lineardimensionen der Platten sind. Der spezifische Widerstand der Erdfeuchtigkeit, also die Konstante $1/\lambda$ ist etwa hundert Millionen Ohm.

Interessante Beziehungen reziproken Charakters zwischen den Widerständen gekreuzter Elektrizitätsbewegungen in leitenden Flächen hat SAUER[1] abgeleitet. Von der Vertauschbarkeit der Niveau- und Stromlinien war schon die Rede, in jedem der beiden Fälle ist der Widerstand ein anderer, aber das Produkt beider ist stets gleich $1/\lambda^2\varepsilon^2$. Dieser merkwürdige Satz erlaubt den einen Widerstand zu finden, wenn der andere bekannt ist; so ist z. B. der Widerstand eines ebenen Kreisringes mit den Kreisen als Elektroden

$$w = \frac{1}{2\pi\lambda\varepsilon}\log\frac{r_2}{r_1}\,,$$

folglich der eines an einer Stelle durchschnittenen Ringes mit den beiden Schnitträndern als Elektroden

$$w' = \frac{2\pi}{\lambda\varepsilon}\,\frac{1}{\log\frac{r_2}{r_1}}\,.$$

[1] R. SAUER, Elektrot. Ztschr. **10.** 351. 1889.

Es gibt auch Figuren, für welche die Widerstände für die gekreuzten Strömungen gleich, also je gleich $1/\lambda\,\varepsilon$ sind (Quadrat, Kreuz u. s. w.)

Brechung des elektrischen Stromes. Der Anfangspunkt der Koordinaten liege in der Grenzfläche der beiden heterogenen Leiter 1 und 2, die z-Achse gehe in normaler Richtung in den Körper 2 hinein, R_1 sei die Richtung des Stromes im ersten, R_2 die im zweiten Mittel, und zwar für die im Anfangspunkt zusammen stoßenden Ströme. Es gelten dann für die Grenze nahe dem Anfangspunkte die Gleichungen

$$P_1 - P_2 = e, \text{ also } \frac{\partial P_1}{\partial x} = \frac{\partial P_2}{\partial x} \quad , \qquad \frac{\partial P_1}{\partial y} = \frac{\partial P_2}{\partial y} \quad , \qquad \lambda_1 \frac{\partial P_1}{\partial z} = \lambda_2 \frac{\partial P_2}{\partial z} \quad ,$$

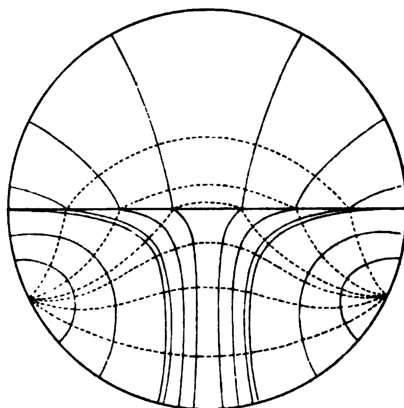
$$\cos(R_1\, x) : \cos(R_1\, y) : \cos(R_1\, z) = \frac{\partial P_1}{\partial x} : \frac{\partial P_1}{\partial y} : \frac{\partial P_1}{\partial z} \quad ,$$

$$\cos(R_2\, x) : \cos(R_2\, y) : \cos(R_2\, z) = \frac{\partial P_2}{\partial x} : \frac{\partial P_2}{\partial y} : \frac{\partial P_2}{\partial z} \quad .$$

Legt man die y-Achse so, daß der Strom in der xz-Ebene ankommt, daß also $\cos(R_1\, y) = 0$ ist, so wird auch $\cos(R_2\, y) = 0$, das heißt: der gebrochene Strom liegt in der durch die Normale und den einfallenden Strom bestimmten Ebene. Ferner wird in Rücksicht darauf, daß die Winkel $(R\, x)$ und $(R\, z)$ jetzt komplementär sind:

$$\frac{\operatorname{tang}(R_1\, z)}{\operatorname{tang}(R_2\, z)} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad ,$$

in Worten: das Verhältnis der Tangenten des Einfallswinkels und des Brechungswinkels ist gleich dem Verhältnis der Leitungsfähigkeiten der beiden Mittel. Diese beiden Gesetze sind von KIRCHHOFF[1] aufgestellt worden. Wie man sieht, stimmt das erste Brechungsgesetz mit dem betreffenden der Optik überein, das zweite dagegen unterscheidet sich von dem betreffenden optischen dadurch, daß der tang an die Stelle des sin tritt. Es kann daher auch der Fall der totalen Reflexion hier nicht eintreten. Ist das eine Mittel ein Metall, das andere eine Salzlösung oder Säure, so ist λ_2 sehr klein, es wird daher entweder der Winkel $(R_2\, z) = 0$, d. h. der Strom steigt in der Flüssigkeit senkrecht zur Grenze auf, womit letztere eine Fläche gleichen Potentials wird, oder es wird der Winkel $(R_1\, z)$ ein rechter, es tritt dann gar keine Elektrizität in die Flüssigkeit aus — ein Fall, der z. B. verwirklicht ist, wenn ein leitender Draht von Flüssigkeit umgeben ist.



Figur 69.

Experimentell ist die Brechung des elektrischen Stromes zuerst von QUINCKE[2] gezeigt worden, und zwar auf einer kreisförmigen Platte, welche aus einem Halbkreis von Blei und einem solchen von Kupfer zusammengesetzt war; an der Grenze erwiesen sich die Stromlinien als geknickt (Figur 69). Ferner hat TRIBE[3]

[1] G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. 64. 497. 1845; Ges. Abh. p. 1. Die Ableitung befindet sich in einer Anmerkung, ist daher vielfach übersehen und von anderen Seiten später als neu bekannt gemacht worden. — [2] G. QUINCKE, POGG. Ann. 97. 382. 1856. Die Berechnung der tang durch Ausmessung der Winkel ergibt etwa das Verhältnis 6, während das der Leitungsfähigkeiten von Kupfer und Blei etwa 11 ist, eine Differenz, die noch aufzuklären bleibt. — [3] TRIBE, Proc. Roy. Soc. 32. 435. 1881.

zwischen die Elektroden zwei schräge Tonplatten gebracht und den Raum zwischen ihnen mit verdünnter, den übrigen Raum mit konzentrierter Kupfervitriollösung gefüllt. Wurden nun vor und zwischen die Tonplatten senkrecht gestellte Silberplatten gebracht, so zeigten die chemischen Abscheidungen (s. w. u.) außerhalb einen horizontalen, zwischen den Tonplatten einen um 30° abgelenkten Verlauf; bei Vertauschung der Flüssigkeiten kehrte sich die Ablenkung um, mit wachsendem Unterschied der Konzentrationen, also der Leitungsfähigkeiten, nahm sie zu.

Allgemeine Theorie der Strömung in körperlichen Leitern. Da die Auseinandersetzung derselben, die Aufstellung, Entwickelung und Lösung der bezüglichen Gleichungen und Bedingungen hier zu weit führen würde, so sei lediglich auf die Darstellungen in theoretischen Werken verwiesen, insbesondere auf die ausführliche Behandlung des Problems bei F. NEUMANN: Vorlesungen über elektrische Ströme, Leipzig 1884, p. 220—244; die Theorie wird hier mit Hilfe der sogen. charakteristischen Oberflächenfunktion gelöst und auf die Kugel, insbesondere auf die Erde angewendet.[1] Auch MAXWELL (Elektrizität und Magnetismus 1, Kapitel 8 und 9), sowie BEER (Einleitung in die Elektostratik u. s. w. Braunschweig 1865, p. 354), geben interessante Darlegungen. Selbst die Bewegung in anisotropen Medien ist neuerdings wiederholt untersucht worden, z. B. von ELLE[2], von diesem im Zusammenhange mit einem verwandten Problem, der Strömung in einem deformierten Körper (tordiertem Zylinder). Auch sei nochmals auf die allgemeinen Betrachtungen von KIRCHHOFF[3] und v. HELMHOLTZ[4] hingewiesen. Daß das Reziprozitätsgesetz des Letzteren auch für anisotrope und unhomogene Körper gilt, hat ROSÉN[5] gezeigt.

Endlich ist eine interessante Untersuchung von JOUBIN[6] zu erwähnen. Fließt der Strom i von einem Punkte A eines Körpers K aus, der in einer unendlichen Ebene P an einen andern K' grenzt, so kann man für die Strömung in K die Ebene P durch eine vom Bildpunkte A' ausgehende Strömung $i(\lambda' - \lambda)(\lambda' + \lambda)$ ersetzen, also, wenn K' ein Nichtleiter ist (annähernd auch, wenn es ein schlechter Leiter ist), durch einen Strom $-i$. Der durch ein Element dP der Grenzfläche fließende Strom ist dann mit dem Sehwinkel von A nach dP direkt, mit r^3 umgekehrt proportional. Versuche nach einer elektrochemischen Methode bestätigten die Theorie.

NOBILIsche Ringe. Wenn man auf den Boden eines weiten Gefäßes von nicht leitender Substanz eine sorgfältig gereinigte und polierte Metallplatte, z. B. eine solche von Neusilber legt, ihrem Mittelpunkte das Ende eines von oben herabreichenden und fast bis zur Spitze in einer Glasröhre steckenden Platindrahtes sehr nahe, d. h. in Entfernung von etwa 1—3 mm gegenüberstellt, und nunmehr das Gefäß mit einer gesättigten Lösung von Bleioxyd in Kali (spez. Gew. 1·2 bei 15°) füllt, so bringt der Strom einer kräftigen Batterie (6—8 GROVE oder BUNSEN), deren positiver Pol mit der Platte, deren negativer mit dem Drahte verbunden wird, auf der Platte um den unter dem Drahtende befindlichen Punkt als Mittelpunkt ein farbenprächtiges Ringsystem hervor, dessen Farbenfolge mit derjenigen der NEWTONschen Ringe im durchgelassenen Lichte übereinstimmt. Diese Ringe, welche nach ihrem Entdecker NOBILIsche[7] Ringe heißen, wurden mittels der obigen Anordnung von BECQUEREL[8] und seitdem von verschiedenen Seiten und unter mannigfaltiger Abänderung der Versuchsbedingungen studiert, während gleichzeitig die Theorie der Erscheinung mehr und mehr vervollkommnet,

[1] Über die Potential- und Stromverteilung in der Kugel s. auch HICKS, Mess. of math. 1883. p. 183 und E. BELTRAMI, Atti R. Ist. Lomb. (2) **17.** 538. 1884. — [2] ELIE, Lum. él. **23.** 51 u. **201.** 1887; Journ. de Phys. (2) **6.** 430. 1887. — [3] G. KIRCHHOFF, Ges. Abh. p. 33 u. 154. — [4] H. v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. **89.** 211 u. 353. 1853; Wiss. Abh. **1.** 475. — [5] ROSÉN, Öfvers. k. Vetensk. Ak. Förhandl. 1887. p. 197. — [6] JOUBIN, C R. **110.** 37. 1890. — [7] L. NOBILI, POGG. Ann. **9.** 183; **10.** 392. 1877. — [8] E. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) **13.** 342. 1845.

jedoch erst neuerdings zu einem gewissen Abschluß gebracht wurde. Zunächst überzeugt man sich leicht, daß die Ringe die optische Wirkung der an verschiedenen Stellen der Platte in verschiedener Dicke durch die chemische Wirkung des Stromes aus der Flüssigkeit abgeschiedenen Substanzen, z. B. des Bleisuperoxyds, darstellt. Ferner ist einleuchtend, daß diese Schichtdicke von der Stromstärke an der betreffenden Stelle abhängen wird, wenn sie ihr auch vermutlich nicht gerade oder wenigstens nicht mit Genauigkeit proportional sein wird; jedenfalls sind hiernach die Ringe Kurven gleicher Stromstärke. Es kommt also darauf an, die Stromstärke in den einzelnen Plattenpunkten oder, da jedenfalls radiale Symmetrie herrscht, als Funktion des Abstandes r vom Zentrum zu ermitteln, wobei man aber von der Strömung in dem ganzen von Flüssigkeit erfüllten Raume auszugehen hat. Da in diesen die Elektrizität durch das punktförmige, aus der Glasröhre hervorragende Drahtende eintritt, könnte man, wie es auch anfänglich geschah, annehmen, daß die Niveauflächen Kugelflächen um dieses Drahtende herum seien. Das ist jedoch, wie RIEMANN[1] gezeigt hat, nicht richtig, man muß vielmehr folgendermaßen zu Werke gehen. Die Flüssigkeit kann, wenn sie hoch genug hinaufreicht, als den durch die Platte begrenzten Halbraum einnehmend gedacht werden, demgemäß kann man den Fall durch Zweiteilung herleiten aus dem einer unbegrenzten Flüssigkeit, in welcher sich zwei kleine Kugeln befinden, das Drahtende und sein Bild, während die Platte die Symmetrieebene repräsentiert. Ist l der Abstand des Drahtendes von der Platte, also $2\,l$ der Abstand der beiden gedachten Kugeln, so ist das Potential bei Eintritt des Stromes I in einem Punkte der Flüssigkeit in der Höhe z über der Platte ausdrückbar durch seine reziproken Abstände von den beiden Kugeln, also

$$P = \frac{I}{4\pi\lambda}\left(\frac{1}{\sqrt{(l+z)^2+r^2}} - \frac{1}{\sqrt{(l+z)^2+r^2}}\right) .$$

Differenziert man dies nach z und setzt in dem Resultat $z = 0$, so erhält man für die Stromstärke in einem Plattenpunkte:

allgemein: $$i = \frac{I}{2\pi\lambda}\,\frac{l}{(l^2+r^2)^{3/2}} ,$$

speziell für größere r: $$i = \frac{I}{2\pi\lambda}\,\frac{l}{r^2} .$$

Dies ist, wie gesagt, der Grenzfall für große Höhe der Flüssigkeit; der andere Grenzfall ist der, wo das Drahtende in der Oberfläche der Flüssigkeit liegt, für ihn wird, wenn c und C Konstanten sind:

$$i = c\,C^{-(z/l)} .$$

BEETZ[2] hat diese beiden Formeln in der Weise geprüft, daß er den innersten Ring ausmaß, die übrigen hiernach berechnete und mit den ebenfalls ausgemessenen verglich, wobei er jedoch nur eine ziemlich unvollkommene Übereinstimmung erhielt. Die beiden wesentlichen Gründe hierfür sind die Unrichtigkeit der Voraussetzung, daß das Potential in der Grenzfläche konstant sei und die Nichtberücksichtigung der an der Metallplatte auftretenden Polarisation. In den neueren Untersuchungen von WILD[3], H. WEBER[4], HEINE[5], DITSCHEINER[6], VOIGT (s. w. u.). u. a. ist die Theorie nach diesen beiden Richtungen hin verallgemeinert worden.

[1] B. RIEMANN, POGG. Ann. **95.** 130. 1855. — [2] W. BEETZ, POGG. Ann. **71.** 79. 1847; **97.** 22. 1856. — [3] WILD, N. Denkschr. Schweiz. nat. Ges. **15.** Nr. 7. 1857. — [4] H. WEBER, CRELLES Journ. **79.** 1. 1875. — [5] HEINE, CRELLES Journ. **79.** 1. 1875. — [6] DITSCHEINER, Wien. Ber. (2) **78.** 93. 1878.

GUÉBHARDsche Ringe. Das Interesse an dieser Frage wurde von neuem angeregt durch Versuche von großer Eleganz, welche GUÉBHARD[1] anstellte und durch die Ansicht, welche er an sie knüpfte. Eine horizontale Metallplatte, z. B. von versilbertem Kupfer, bildet den Boden eines Gefäßes, dessen Mantel aus nichtleitender Substanz besteht und mit Wachs oder Guttapercha am Rande der Platte befestigt ist; eine Metallsalzlösung (Mischung von essigsaurem Kupfer und Blei) wird hineingegossen, in sie tauchen mehr oder weniger Drähte von gradliniger zylindrischer Form hinab. Es entstehen Kurven, welche den Niveaulinien der betreffenden ebenen Strömung entsprechen sollen und durch welche GUÉBHARD in der Tat eine sehr große Anzahl der oben (p. 240 u. ff.) erwähnten, berechneten oder galvanometrisch abgeleiteten Niveaulinien realisiert zu haben meint. Hierüber hat sich eine lebhafte Kontroverse zwischen GUÉBHARD selbst, H. MEYER[2], VOIGT[3], MACH[4], ELSASS[5] u. a. entwickelt, als deren Endergebnis, von Einzelheiten abgesehen, folgendes bezeichnet werden kann: Die GUÉBHARDschen Kurven beziehen sich im Prinzip nicht auf ebene Strömung, sondern auf Strömung im Raume: sie sind ferner im Prinzip nicht Niveaulinien, sondern Kurven gleicher Stromdichte; sie sind also um beides zusammenzufassen, prinzipiell von den NOBILIschen Ringen nicht verschieden, und es ist insbesondere VOIGT gelungen, auf dieser Grundlage ihre Theorie ausführlich zu entwickeln und durch Versuche zu bestätigen. Andererseits aber haben die GUÉBHARDschen Kurven tatsächlich mit den Niveaulinien für ebene Platten oft eine große Ähnlichkeit und sie können daher in solchen Fällen mit der entsprechenden Vorsicht zur Gewinnung eines anschaulichen Bildes der ebenen Stromverteilung dienen.

Stromverzweigung an Zwischenkörpern. Dieses interessante Problem mag zum Schlusse hier angefügt werden. Es handelt sich bei ihm um die Stromverzweigung an metallischen Leitern, die in elektrisch durchströmten Elektrolyten eingebettet sind. Versuche hierüber sind, von Vorläufern abgesehen, zuerst von TRIBE, ROITI und PASQUALINI angestellt worden, und zwar naturgemäß nach elektrochemischen Methoden. Die mathematische Behandlung des Problems mit Rücksicht auf Polarisation, Übergangswiderstand und Konzentrationsänderung ist sehr schwierig; der einfache Fall eines Zylinders ist von VOLTERRA[6] behandelt worden. In neuester Zeit hat J. STARK[7] das Problem durch einfache theoretische Betrachtungen und entsprechende Versuche wesentlich aufgeklärt.

Strommessung.

Von Prof. F. AUERBACH.

Einleitung. Die Zahl der im Prinzipe oder in der Ausführung verschiedenartigen Apparate, welche man im Laufe eines Jahrhunderts zum Zwecke der Messung elektrischer Ströme ersonnen und konstruiert hat, ist so groß, daß es einerseits erforderlich ist, eine übersichtliche Anordnung zu treffen, andererseits aber genügen muß das wissenschaftlich Wesentliche etwas ausführlicher zu be-

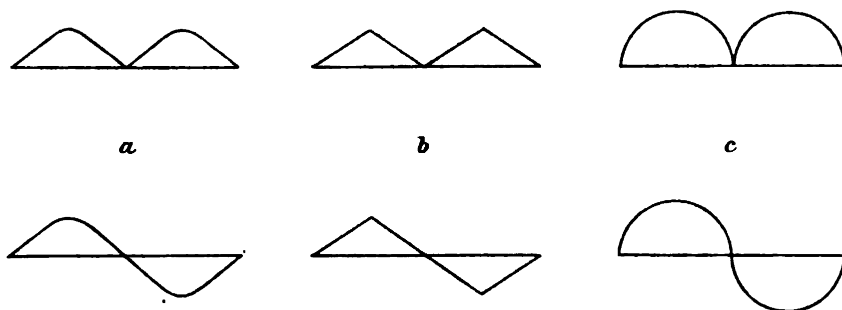
[1] GUÉBHARD, C. R. **90.** 984. 1880; **93.** 403 u. 582. 1881; Journ. de Phys. (2) **1.** 205. 1882; **2.** 87. 1883; **2.** 335. 1883 (Referat über Untersuchungen von VOLTERRA); C. R. **96.** 1424. 1843; vgl. auch: V. VOLTERRA, Atti Ac. Tor. **18.** 1883. — [2] H. MEYER, Gött. Nachr. 1882. p. 666; WIED. Ann. **18.** 136. 1883. — [3] W. VOIGT, WIED. Ann. **17.** 257. 1882; **19.** 183. 1883. — [4] E. MACH, WIED. Ann. **17.** 858. 1882. — [5] A. ELSASS, WIED. Ann. **29.** 331. 1886; **30.** 620. 1887. — [6] V. VOLTERRA, Nuov. Cim. (3) **13.** 119. 1883. — [7] J. STARK, WIED. Ann. **66.** 246. 1898.

handeln, alles übrige aber auf die notwendigsten Bemerkungen oder gar auf die betreffenden Literaturangaben zu beschränken; ganz besonders gilt dies letztere hinsichtlich der vorwiegend technischen Meßapparate.

Zunächst ist festzustellen, was gemessen werden soll. Da ist es denn in erster Linie und in ganz überwiegendem Maße die Stromstärke, auf die es ankommt; bei konstanten Strömen die Stromstärke schlechthin, bei variabeln, insbesondere Wechselströmen die mittlere Stromstärke oder, näher bezeichnet, diejenige Stromstärke, welche dieselbe Energie darstellt wie die wechselnde Stromstärke während einer Periode. Man kann diese Stromstärke, im Gegensatz zur gewöhnlichen mittleren i'_m die wirksame oder effektive Stromstärke i_m nennen und hat, wenn i die variable Stromstärke und τ die Periode ist, die Formeln:

$$i_m' = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau i\,dt \quad , \qquad i_m = \sqrt{\frac{1}{\tau}\int_0^\tau i^2\,dt} \quad ;$$

i_m setzt sich stets aus lauter positiven Gliedern zusammen, i_m' bei Wechselströmen aus positiven und negativen, sodaß es bei symmetrischen Wechselströmen algebraisch null ist; indessen kommt es meist nicht auf dieses i_m', sondern auf



Figur 70.

das ohne Rücksicht der Vorzeichen gebildete an. Wie sich i_m' und i_m zur maximalen Stromstärke I verhalten, hängt offenbar von dem Schwingungsgesetz ab, d. h. von der Art, wie sich i mit t ändert; einige wichtige Fälle sind folgende (vgl. Figur 70):

a) Sinusform:	$i_m' = 0{\cdot}637\,I$	$i_m = 0{\cdot}707\,I$
b) Zickzackform	$0{\cdot}500\,I$	$0{\cdot}577\,I$
c) Halbkreisform	$0{\cdot}785\,I$	$0{\cdot}842\,I$.

Neben der Stromstärke ist aber häufig auch ihr Zeitintegral, also die ganze in einer bestimmten Zeit durchgeflossene Elektrizitätsmenge, in andern Fällen wieder das Zeitintegral des Stromstärkequadrats, also die gesamte Stromarbeit oder Energie von Wichtigkeit; wie die Stromstärke in Ampère, so mißt man diese in Ampèrestunden bezw. Wattstunden (große Arbeiten in Hekto- oder Kilowattstunden). Die Apparate, welche die Stromstärke liefern, nennt man Strommesser oder Ampèremeter, zuweilen auch Galvanometer (worunter man jedoch meist eine besondere Klasse dieser Apparate versteht); die Zeitapparate Elektrizitätszähler oder elektrische Uhren.

Schließlich kommen noch folgende Größen als wissenswert in Betracht: die Zeitdauer kurz dauernder Ströme, die Periode von veränderlichen, speziell Wechselströmen („Wechselzahl"); der Charakter ihres Verlaufes (Schwingungsgesetz, s. oben) u. s. w.) Diese Fragen können jedoch nur gelegentlich gestreift und müssen da, wo sie akut werden, ausführlicher behandelt werden.

Nächst dem „was" handelt es sich nun um das „wie" des Messens, also um die Methoden der Strommessung, und gerade hier ist der Reichtum so groß, daß eine Systematik durchaus notwendig erscheint. Denn im Prinzip kann jede Wirkung des Stromes zu seiner Messung dienen, und tatsächlich gibt es kaum eine, die nicht dazu benutzt worden wäre. Es sind folgende:

1. Die elektromagnetische (Wirkung des Stromes auf Magnete oder Eisenkörper und zwar die ponderomotorische, da die Magnetisierung durch den Strom kaum in Betracht kommt).

2. Die magnetelektrische (Wirkung von Magneten auf den Strom).

3. Die elektrodynamische (Wirkung zwischen Strömen).

Bei diesen drei Methoden ist überdies zu unterscheiden zwischen zwei Möglichkeiten:

1.—3. a) Ablenkungsbeobachtung des drehbaren oder beweglichen Teiles: Bussolen, Galvanometer, Dynamometer; einschließlich des besonderen Falles von Schwingungsbeobachtung (Telephon, optisches Telephon u. s. w.).

1.—3. b) Kompensation der Wirkung durch Wägung: Stromwagen (eigentliche oder Federwagen).

4. Die chemische Wirkung (elektrolytische Zersetzung): Voltameter; einschließlich der Manometer, bei denen nicht gewogen oder Volumen bestimmt, sondern Druck gemessen wird.

5. Die thermische Wirkung (Erwärmung durch den Strom) und zwar:

a) kalorimetrisch (Messung der Wärmemenge),

b) Messung der durch die Erwärmung bewirkten Verlängerung des Stromleiters.

6. Die optische Wirkung (Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im magnetischen Felde des Stromes).

Dazu kommen endlich noch

7. Indirekte und verschiedene Methoden, von ersteren namentlich die Ableitung der Stromstärke aus elektromotorischer Kraft und Widerstand.

Tangentenbussole.

Der Begriff der Tangentenbussole ist in der Literatur ziemlich schwankend und von den übrigen Galvanometern nicht streng geschieden. Bald erklärt man die Existenz einer einzigen Kreiswindung, bald die Berechenbarkeit der Windungsfläche, bald die Gültigkeit des Tangentengesetzes für das Charakteristische, ohne daß irgend eine dieser Definitionen durchaus stichhaltig wäre. Man kann höchstens sagen: Eine Tangentenbussole ist ein Strommesser, der aus einem frei drehbaren Magneten und einer oder einigen ihn in weiterem Abstande umgebenden Drahtwindungen besteht, und der einen weiten Spielraum der Drehungswinkel zuläßt. Der erste, der eine Tangentenbussole konstruierte, war Pouillet.[1]

Theorie. Auszugehen ist von der Wirkung eines linearen und ebenen, aber beliebig geformten Stromes, dessen Ebene in den Meridian fällt, auf eine Magnetnadel, die außerdem der Wirkung des Erdmagnetismus unterliegt. Am einfachsten gestaltet sich diese Wirkung in einem gleichförmigen magnetischen Felde (s. w. u.), oder wenn die Magnetnadel unendlich klein ist; es kommt dann ausschließlich ein Kräftepaar in Betracht. Ist H die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus oder des magnetischen Feldes überhaupt, i die Stromstärke und c ein Faktor, so ist die ganze Kraft $\sqrt{H^2 + c^2 i^2}$, und ihre Richtung bildet mit dem magnetischen Meridian einen Winkel φ, für den $\tang \varphi = c i / H$ ist; man hat also für die Stromstärke:

[1] Pouillet, C. R. **4.** 267. 1837; Pogg. Ann. **42.** 283.

$$(1) \qquad i = \frac{H}{c} \operatorname{tang} \varphi \quad ,$$

in Worten: Die Stromstärke ist bei konstantem Erdmagnetismus und konstantem c, d. h. einem und demselben Instrument, der Tangente des Ablenkungswinkels der Nadel proportional.

Die gedachten Bedingungen sind aber nie streng und oft auch nicht annähernd erfüllt; man muß daher allgemein die Wirkung eines Stromes auf eine Magnetnadel ins Auge fassen. In Integralform kann man sie für beliebige Form der Stromkurve aufstellen, hier sei die am meisten vorkommende Kreisform angenommen. Die Wirkung eines Kreisstromes kann bekanntlich derjenigen einer magnetischen Doppelschicht gleichgesetzt und diese wieder durch Differentiation aus derjenigen einer einfachen magnetischen Schicht hergeleitet werden.

Es sei a der Radius des Kreises, x der Abstand der Nadelmitte von der Stromebene, dann ist das Potential der Schicht auf einen Pol von der Stärke 1 auf der Achse

$$P_0 = 2\pi(\sqrt{a^2 + x^2} - x) = 2\pi(u - x) \quad ,$$

wenn u der Abstand der Nadelmitte von einem Punkte der Kreislinie ist. Das Potential der Schicht auf einen Punkt, der nicht in der Achse liegt, sondern den Abstand y von ihr hat, kann man nach steigenden, und zwar der Symmetrie halber, ausschließlich geraden Potenzen von y entwickeln und erhält

$$P = 2\pi(f_0 + f_1 y^2 + f_2 y^4 + \ldots) \quad ,$$

wo die Koëffizienten f Funktionen von x sind. Das Potential der magnetischen Doppelschicht wird hiernach, wenn die f' die Ableitungen der f sind:

$$V = -2\pi(f_0' + f_1' y^2 + f_2' y^4 + \ldots) \quad ,$$

und durch nochmalige Differentition nach x bezw. y die Komponenten der Stromwirkung:

$$X = -\frac{\partial V}{\partial x} = 2\pi(f_0'' + f_1'' y^2 + f_2'' y^4 + \ldots)$$

$$Y = -\frac{\partial V}{\partial y} = 4\pi y(f_1' + 2 f_2' y^2 + 3 f_3' y^4 + \ldots) \quad .$$

Nun besteht die Magnetnadel aus zwei gleichen und entgegengesetzten Polen, deren Entfernungen von der Kreisebene $x + \delta$ bezw. $x - \delta$, von der Achse $+y$ bezw. $-y$ sind, und deren Abstand $2l$ sei; l ist also der Abstand jedes Poles von der Drehungsachse. Die Länge der Nadel selbst ist in dem Grenzfalle einer unendlich dünnen Nadel ebenfalls $2l$, in Wahrheit aber, weil bei einer Nadel von endlicher Dicke die Pole nicht an den Enden liegen (s. Magnetismus) größer; bei gestreckten Nadeln kann man annehmen, daß die Länge um $^1/_5$ größer als $2l$, d. h. gleich $^{12}/_5\, l$ ist; umgekehrt kann man $2l$ die reduzierte Länge der Nadel nennen und aus der wahren durch Abzug von $^1/_6$ des Wertes erhalten. Die Kraftkomponenten und das Drehungsmoment sind daher:

$$\xi = X_1 - X_2 \quad , \qquad \eta = Y_1 - Y_2 \quad ,$$
$$D = (X_1 + X_2)y - (Y_1 - Y_2)\delta \quad .$$

Erstere sind meist sehr klein und in der Praxis von geringem Interesse, da sie nur die Wirkung haben, den Faden, an dem die Nadel hängt, etwas abzulenken. Um D zu finden, muß man $X_1\, Y_1\, X_2\, Y_2$ aus X und Y ableiten, indem man nach Potenzen von δ entwickelt; da von X_1 und X_2 nur die Summe, von Y_1 und Y_2 nur die Differenz vorkommt, bleiben dort nur die Glieder mit geraden, hier nur die mit ungeraden Potenzen von δ übrig:

$$X_1 + X_2 = 2\left(X + \frac{\delta^2}{2}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\delta^4}{24}\frac{\partial^4 X}{\partial x^4} + \dots\right) ,$$

$$Y_1 - Y_2 = 2\,\delta\left(\frac{\partial Y}{\partial x} + \frac{\delta^2}{6}\frac{\partial^3 Y}{\partial x^3} + \dots\right) .$$

Setzt man nun für X und Y die Werte ein, berücksichtigt die Rekursionsformeln

$$f_0'' = -2^2 f_1 \quad , \quad f_1'' = -4^2 f_2 \quad , \quad f_0''' = -2^2 f_1' \quad , \quad f_1''' = -4^2 f_2'$$

u. s. w., und bricht bei den Gliedern vierter Ordnung ab, so erhält man

$$D = 4\pi y (f_0'' + f_1''[y^2 - 4\delta^2] + f_2''[y^4 - 12 y^2 \delta^2 + 8\delta^4]) .$$

In der Praxis sind nicht δ und y die veränderlichen Größen, sondern der Winkel φ, den die Nadel mit der Kreisebene bildet, und der mit δ und y in der Beziehung

$$\delta = l\sin\varphi \quad , \quad y = l\cos\varphi$$

steht. Ferner folgt aus dem obigen

$$f_0 = u - x = u - x \quad ,$$

$$f_1 = -\frac{1}{2^2}\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -\frac{1}{2^2}\frac{a^2}{u^3} \quad ,$$

$$f_2 = +\frac{1}{(2\cdot 4)^2}\frac{\partial^4 u}{\partial x^4} = \frac{1}{(2\cdot 4)^2}\frac{3a^2(4x^2 - a^2)}{u^7} \quad ,$$

$$f_3 = -\frac{1}{(2\cdot 4\cdot 6)^2}\frac{\partial^6 u}{\partial x^6} = \frac{1}{(2\cdot 4\cdot 6)^2}\frac{3^2\cdot 5\, a^2(a^4 - 12a^2x^2 + 8x^4)}{u^{11}} \quad ,$$

woraus sich die Größen $f_0''\, f_1''\, f_2''$ durch die Rekursionsformeln sofort ergeben. Man erhält also, wenn noch mit der Stromstärke multipliziert wird:

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} D = 2\pi a^2 i \frac{2l\cos\varphi}{u^3}\Bigg[1 + \frac{3}{2^2}\frac{a^2 - 4x^2}{u^2}(1 - 5\sin^2\varphi)\frac{l^2}{u^2} \\ + \frac{3^2\cdot 5}{(2\cdot 4)^2}\frac{a^4 - 12a^2x^2 + 8x^4}{u^4}(1 - 14\sin^2\varphi + 21\sin^4\varphi)\frac{l^4}{u^4}\Bigg] . \end{aligned} \right.$$

Diese Größe ist dem erdmagnetischen Drehungsmoment, also der Größe $H\sin\varphi\cdot 2l$ gleichzusetzen. Die Polstärke der Magnetnadel ist gar nicht erst eingeführt bezw. gleich 1 gesetzt worden, da sie sich bei der Gleichsetzung doch fortheben würde; ob man also eine stark oder schwach magnetisierte Nadel anwendet, ist für die Wirkung des Apparates gleichgültig.

Das erste Glied stellt wieder die Wirkung dar, wie sie in einem gleichförmigen Felde stattfinden würde; es ist also die Konstante c in Gleichung (1)

$$(3) \qquad c = \frac{2\pi a^2}{u^3} = 2\pi\frac{a^2}{\sqrt{(x^2 + a^2)^3}} .$$

Diese Formel gilt mit großer Annäherung, wenn das zweite Glied des allgemeinen Ausdruckes verschwindet, also in folgenden drei Fällen: 1. für beliebige Ablenkungen φ, wenn l klein gegen u ist; 2. für beliebige Nadellängen, wenn $1 - 5\sin^2\varphi = 0$ ist, was für $\varphi = 26\frac{1}{2}^0$ stattfindet; es ist zwar dann noch das dritte Glied vorhanden, dasselbe ist aber, wenn nicht etwa l relativ sehr groß ist ($> \frac{1}{4}u$), sehr klein; 3. für beliebige Nadellängen und Ablenkungen, wenn

$a = 2x$ ist, d. h. wenn der Abstand der Nadelmitte von der Kreisebene deren halbem Radius gleichkommt, sodaß

$$(4) \qquad D' = \frac{16\pi i\, 2l \cos\varphi}{5a\sqrt{5}} \left[1 - \frac{54}{125}(1 - 14\sin^2\varphi + 21\sin^4\varphi)\frac{l^4}{a^4}\right]$$

wird; auch hier ist das dritte (nunmehrige zweite) Glied meist sehr klein. Somit erhält man drei Typen von exakten Tangentenbussolen bezw. Methoden ihrer Anwendung, die man überdies natürlich auch noch miteinander kombinieren kann.

Liegt der Nadelmittelpunkt in der Stromebene, so ist $x = 0$ und $u = a$, also wird

$$(5) \quad D_0 = \frac{2\pi}{a} 2l\cos\varphi \left[1 + \frac{3}{2^2}(1 - 5\sin^2\varphi)\frac{l^2}{a^2} + \frac{3^2 \cdot 5}{(2\cdot 4)^2}(1 - 14\sin^2\varphi + 21\sin^4\varphi)\frac{l^4}{a^4}\right],$$

$$(6) \qquad c = \frac{2\pi}{a}.$$

Sind statt einer einzigen Windung deren mehrere vorhanden, so darf man in dem zweiten und dritten Gliede meist einfach den Mittelwert von x und u einführen, vor der Klammer und ebenso in dem Ausdrucke für c hat man mit der Zahl n der Windungen zu multiplizieren, darf an dieser Stelle aber streng nicht mehr unter a den Mittelwert aller a, sondern muß hierunter einen auf andere (elektromagnetische) Art aus den einzelnen a berechneten Wert verstehen — eine Betrachtung, welche wichtiger ist für die eigentlichen Galvanometer. Um den Fall 3 der obigen Typen zu realisieren, muß man, da dieses ein gewisses Verhältnis von x und a voraussetzt, Windungen auf einem Stück einer Kegelfläche anordnen, deren Spitze in dem Nadelmittelpunkte liegt.

Bezeichnungen. Die Größe c heißt häufig die galvanometrische Konstante der Windungen (Maxwell[1] nennt sie Hauptkonstante), in einfacher Beziehung zu ihr steht die sog. Windungsfläche (Summe der von allen Windungen eingeschlossenen ebenen Flächen), ferner ist das Verhältnis der Horizontalkomponente des Erdmagnetismus zur Galvanometerkonstante, also der Faktor von $\tan\varphi$ in der Gleichung (1) für i der Reduktionsfaktor des Instrumentes; man kann ihn entweder durch Ausmessung der Windungen oder durch Vergleichung mit der durch einen Strom bekannter Intensität erzeugten Ablenkung bestimmen. Die Angaben zweier Tangentenbussolen, deren Reduktionsfaktoren man kennt, werden dadurch absolute; aber auch die exakte Vergleichbarkeit der mit einer und derselben Bussole erhaltenen Werte ist an die jedesmalige Bestimmung des Faktors geknüpft, weil H, das in dem Ausdrucke vorkommt, mit der Zeit und dem Orte sich verändert, und weil die Temperatur und andere Umstände auf die Dimensionen des Apparates Einfluß haben. Für die Vergleichung der Angaben zweier Bussolen, die in rascher Folge benutzt werden, genügt es denselben Strom durch beide zu schicken und die Ablenkungen zu vergleichen. Von Wichtigkeit ist noch die Empfindlichkeit, wobei jedoch zu bemerken ist, daß hierunter sehr verschiedene Begriffe verstanden werden, deren Zusammenhang nur ein indirekter ist. Entweder man versteht darunter die Wirkung für die Einheit der Stromstärke, oder man faßt die Differentialquotienten von Ursache und Wirkung ins Auge und nennt das Verhältnis, in welchem die Veränderung der beobachteten Größe, also von φ, zur Änderung von i steht, die Empfindlichkeit; die absolute Empfindlichkeit in diesem Sinne ist dann:

$$(7) \qquad E_a = \frac{d\varphi}{di} = \frac{c}{H}\cos^2\varphi \quad ,$$

[1] J. C. Maxwell, Elektrizität u. Magnetismus 2. 439.

die relative Empfindlichkeit ist

$$E_r = \frac{d\varphi}{d\,i/i} = \frac{1}{2}\sin 2\varphi \quad ; \tag{8}$$

wegen der letzteren Formel vgl. man z. B. MASCART u. JOUBERT.[1]

Die absolute Empfindlichkeit ist also am größten für kleine Ablenkungen und zwar ist sie dann gleich c/H, d. h. gleich dem reziproken Reduktionsfaktor. Die relative Empfindlichkeit, auf die es meist ankommt, ist am größten für Ablenkungen von 45^0; ein Ablesungsfehler von $0{\cdot}1^0$ bewirkt nämlich

bei einem Ausschlag von	5^0 / 85^0	10^0 / 80^0	20^0 / 70^0	30^0 / 60^0	40^0 / 50^0	45^0
einen Fehler im Resultat von	1	2	0·55	0·4	0·35	0·33 % .

Man muß es also durch Wahl des Instrumentes sowie der Widerstände, Stromstärken u. s. w. einzurichten suchen, daß die Ablenkung zwischen 40^0 und 50^0 beträgt, was sich freilich mit der für das Tangentengesetz günstigen Forderung von 26^0 nicht ganz verträgt (eventuell kann man einen Mittelweg einschlagen). Außerdem hängt die absolute Empfindlichkeit von der galvanometrischen Konstante ab, die relative dagegen nicht.

Näheres über Aichung, Konstanten und Empfindlichkeit sehe man w. u. bei den Galvanometern.

Gewöhnliche Tangentenbussole. Die Magnetnadel schwebt entweder auf einer feinen Spitze oder hängt an einem möglichst torsionsfreien Faden (Kokon, Quarzfaden); da sie recht kurz sein soll, bringt man, um sie behufs feinerer Einstellung zu verlängern, Fäden aus unmagnetischem Material, z. B. Glas, an ihren Enden an.[2] Die Kreisteilung, über der die Nadel schwebt, muß von spiegelnder Natur sein, damit man sich beim Ablesen von parallaktischen Fehlern frei halten könne. Außerdem muß man, um etwaige Fehler der Kreisteilung zu eliminieren, beide Nadelenden ablesen. Ferner hat man sich zu überzeugen, ob die Ebene des Kupferringes mit dem magnetischen Meridian zusammenfällt, da, wenn sie mit ihm einem Winkel δ (positiv, wenn zu φ entgegengesetzt, negativ, wenn mit φ gleichsinnig) bildet, nicht mehr das Tangentengesetz, sondern die verwickeltere Formel

$$i = \frac{H}{c}\,\frac{\sin\varphi}{\cos(\varphi + \delta)} \tag{9}$$

gilt. Man eliminiert diesen Fehler, indem man einen Kommutator einschaltet, durch Umkehrung des Stromes die Ablenkung umkehrt und aus beiden Ablenkungen das Mittel nimmt; im ganzen ist also jede Zahl das Mittel aus vier Ablesungen. Man kann auch statt dessen mit dem Faktor

$$(1 + \delta\,\mathrm{tg}\,\varphi + \tfrac{1}{2}\delta^2) \quad ,$$

oder, bei beiderseitiger Ablesung, mit

$$(1 + \tfrac{1}{2}(\varphi_1 - \varphi_2)\,\delta + \tfrac{1}{2}\delta^2)$$

multiplizieren, wobei zwischen δ, φ_1 und φ_2 die Beziehung

$$\mathrm{ctg}\,\delta = \tfrac{1}{2}(\mathrm{ctg}\,\varphi_1 - \mathrm{ctg}\,\varphi_2)$$

besteht.

Endlich muß man, wenn die Windungsebene um ψ gegen die Vertikale geneigt ist, mit $\cos\psi$ dividieren oder, für kleine ψ, mit $(1 + \frac{1}{2}\psi^2)$ multiplizieren.

[1] E. MASCART u. J. JOUBERT, Elektrizität u. Magnetismus 2. 195 u. 200. 1888. — [2] JOULE, Rep. Brit. Ass. 1843; Scient. Pap. 1. 404. Die Glasfäden sorgen durch ihre Reibung an der Luft zugleich für die Dämpfung der Schwingungen.

Die Stromstärke in Ampère ist zehnmal so groß wie die im obigen, absoluten Maße; es wird also, wenn n Windungen, in deren Ebene die Nadel liegt, vorhanden sind, und die Nadel klein gegen die Radien a der Windungen ist ($a > 12\,l$):

$$i = 10 \cdot \frac{1}{2\pi} \frac{H}{\sum \frac{1}{a_n}} \operatorname{tang} \varphi \quad ,$$

oder wenn a der mittlere Radius ist (genauer derjenige Wert a, für den $\frac{1}{a}$ der Mittelwert aller Größen $\frac{1}{a_n}$ ist):

(10) $$i = 1{\cdot}592\, H \cdot \frac{a}{n} \cdot \operatorname{tang} \varphi \quad ;$$

speziell für eine einzige Windung:

(10a) $$i = 1{\cdot}592\, H a \operatorname{tg} \varphi \quad ,$$

und in zweiter Annäherung

(10b) $$i = 1{\cdot}592\, H a \operatorname{tg} \varphi \left[1 - \frac{3}{16}\left(\frac{2\,l}{a}\right)^2 (1 - 5 \sin^2 \varphi)\right] \quad .$$

Es sei bemerkt, daß $2\,l = a/6$ ohne das zweite Glied noch Fehler bis zu 1 % ergibt.

Liegen die Windungen nicht sämtlich in einer Ebene, sondern zum Teil nebeneinander, so muß man behufs strenger Rechnung u einführen, den Mittelwert von $a^2 : u^3$ (vergl. Gleichung 2) bilden und dessen reziproken Wert an die Stelle von a in Gleichung (10) setzen. Näherungsweise kann man den Mittelwert a aus der Gesamtlänge L des Drahtes (falls diese von der Herstellung des Apparates her bekannt ist) nach der Formel $a = l/(2\,n\,\pi)$ bestimmen; für ganz rohe Messungen auch als Mittel des innersten und des äußersten Radius.

Ist die reduzierte Nadellänge $2\,l$ kleiner als $^1/_{20}$ des Durchmessers, so übersteigt der Fehler nie $^1/_2$ %, ist sie kleiner als $^1/_{12}$, so kann er schon bis 1 % gehen; ist sie noch beträchtlicher, so kann man nach F. Kohlrausch[1] dennoch die obige Formel anwenden, wenn man 1. den Faktor $1{\cdot}592$ um $0{\cdot}21 \cdot (2\,l)^2/a^2$ verkleinert und 2. den abgelesenen Winkel um folgende Korrektionsbeträge vergrößert:

φ	$a : l$					
	12	10	8	6	5	4
10°	0·01°	0·01°	0·02°	0·03°	0·04°	0·06°
20°	0·04°	0·06°	0·09°	0·17°	0·24°	0·38°
30°	0·11°	0·16°	0·25°	0·44°	0·64°	0·94°
40°	0·21°	0·30°	0·47°	0·83°	1·20°	1·88°
50°	0·30°	0·43°	0·67°	1·19°	1·72°	2·69°
60°	0·34°	0·49°	0·77°	1·36°	1·96°	3·06°
70°	0·29°	0·42°	0·66°	1·17°	1·68°	2·68°
80°	0·17°	0·25°	0·39°	0·69°	1·00°	1·56°

Der Einfluß der Klammergröße in (4) bezw. in (10b) ist damit meist in genügender Weise zum Ausdrucke gebracht. Jedoch ist zu bemerken, daß hier wie in allen obigen Formeln $2\,l$ streng genommen den Polabstand, nicht die Länge der Nadel bedeutet — man kann es ihre reduzierte Länge nennen und aus der wahren durch Abzug von rund $^1/_6$ erhalten.

[1] F. Kohlrausch, Elektr. Ztschr. 1884. p. 15.

Hat man n Windungen vom mittleren Radius a, rechteckigem Achsenschnitt (Schnitt einer die ideale Achse enthaltenden Ebene mit dem Windungsraum) von der achsialen Kante b, der radialen d, so wird

$$i = 1{\cdot}592\, H \frac{a}{n}\left(1 + \frac{1}{8}\frac{b^2}{a^2} - \frac{1}{12}\frac{d^2}{a^2} - \frac{3}{16}\frac{(2\,l)^2}{a^2}\right)\left(1 + \frac{15}{16}\frac{(2\,l)^2}{a^2}\sin^2\varphi\right)\operatorname{tang}\varphi \quad .$$

Hierin gilt jedoch das dritte Glied der ersten Klammer nur für dünne, die Dicke d erfüllende Windungen; für massives Kupfer von derselben Dicke muß man dafür, wegen der Stromverteilung, $\frac{1}{6}\frac{d^2}{a^2}$ (und außerdem natürlich $n = 1$) setzen.

Ist die Torsion des Aufhängefadens nicht zu vernachlässigen, so muß man das Verhältnis ihres Drehungsmomentes zu dem des Erdmagnetismus, das sogen. Torsionsverhältnis ε einführen; im allgemeinen kann man dasselbe nur durch einige Versuche bestimmen, bei denen man das obere Fadenende mittels einer geteilten Trommel um verschiedene Beträge dreht; ist aber die ursprüngliche Stellung des Fadens torsionsfrei, so braucht man, falls die Torsion klein ist, nur um einen einzigen Winkel Θ zu drehen, die Ablenkung β zu beobachten und $\varepsilon = \beta/\Theta$ zu setzen — ein Verfahren, das man, wenn man $\Theta = 2\pi$ (oder auch $\Theta = \pi$) wählt, auch ohne Trommel ausführen kann, indem man die Nadel mit Hilfe eines nahe gebrachten, geeignet gehaltenen und vorsichtig entfernten Magneten zum ein- oder zweimaligen Umschlagen bringt; vor den eigentlichen elektrischen Messungen muß man sie aber wieder in ihre natürliche Lage zurückführen. Beobachtet man alsdann mit den beiden entgegengesetzten Stromrichtungen die Winkel φ_1 und φ_2, so ist

$$(11)\qquad i = \frac{H}{c}\left(\operatorname{tang}\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} + \varepsilon\,\frac{\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}}{\cos\frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}}\right) \quad ;$$

angenähert kann man einfach setzen:

$$(11\,\mathrm{a})\qquad i = \frac{H(1 + \varepsilon)}{c}\operatorname{tg}\varphi \quad .$$

Den Wert von H kann man näherungsweise aus den erdmagnetischen Tabellen entnehmen; sicherer aber ist es, namentlich wenn die Umgebung des Apparates nicht eisenfrei ist, die Schwingungsdauer einer Magnetnadel an diesem Orte, t_1 und im Freien, t_2 zu bestimmen und den Tabellenwert von H zu ersetzen durch

$$H\left[1 + \frac{2(t_2 - t_1)}{t_1}\right] \quad .$$

Der Radius a ändert sich übrigens mit der Temperatur nach der Formel $(1 + \alpha[\Theta - \Theta_0])$, wo Θ_0 die Temperatur ist, bei der a, Θ die, bei der i gemessen wird, und wo α der thermische Ausdehnungskoëffizient des Kupfers oder, wenn dünner Draht auf einen als Gestell dienenden Ring aufgespannt ist, den Ausdehnungskoëffizient des Stoffes des letzteren bedeutet.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß man die störende Mitwirkung der Zuleitungsdrähte und in der Nähe befindlicher Rollen auf die Nadel zu vermeiden hat, was am besten dadurch geschieht, daß man die Zuleitungsdrähte miteinander verflicht (wobei sich die Wirkung zusammenliegender, entgegengesetzter Stromelemente aufhebt) oder den einen in der Achse des in Röhrenform angewandten änderen führt, und daß man die gedachten Rollen in Richtungen aufstellt, bei

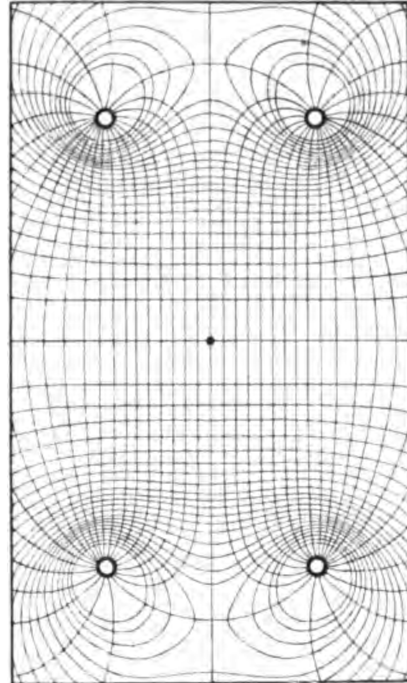
denen die Stromebenen auf der Meridianrichtung senkrecht stehen, es sei denn, daß sie schon wirkungsfrei (z. B. bifilar) gewickelt sind.

Tangentenbussolen von GAUGAIN und HELMHOLTZ.[1] Diese Instrumente stellen die Verwirklichung des Typus 3 der obigen Betrachtung dar. Bei der GAUGAINschen bilden die Windungen einen konischen Ring, die Tangente des halben Winkels der Konzität ist 2, in der Spitze des vervollständigt gedachten Kegels liegt die Nadel. Konstruktiv einfacher und dem Tangentengesetz noch vollkommener gehorchend ist die schon früher von HELMHOLTZ ersonnene und ausgeführte Anordnung, wo zwei parallele Kupferringe im Abstande gleich ihrem Radius einander gegenüberstehen und im Mittelpunkte der Achse die Nadel schwebt. Die Wirkung auf den im Abstande y von der Achse befindlichen Nadelpol ist hier

$$X = \frac{32\pi}{5a\sqrt{5}}\left(1 - \frac{54}{125}\frac{y^4}{a^4}\right) \quad ,$$

speziell im Mittelpunkt

$$X_0 = \frac{32\pi}{5a\sqrt{5}} \quad .$$



Figur 71.

Sind statt der beiden Ringe zwei Spulen von rechteckigem Achsenschnitt mit der achsialen Kante b, der radialen c vorhanden, so hat man X_0 pro Einheit um $^1/_{15}\, b^2/a^2$ zu verkleinern (c fällt heraus), wobei Glieder vierter und höherer Ordnung vernachlässigt sind. Berücksichtigt man noch die vierte Ordnung und macht man $b/c = 1{\cdot}097$, so verschwindet wieder das Glied zweiter Ordnung und X_0 wird wie oben, natürlich von dem hier wie bei X_0 hinzutretenden Faktor n (Windungszahl jeder Spule) abgesehen. Wie gleichförmig in weitem Umkreis des Mittelpunktes das magnetische Feld in dem in Rede stehenden Falle ist, zeigt die beistehende Figur 71, welche einen Achsialschnitt mit den vier Schnittstellen der beiden Ringe darstellt.

Die HELMHOLTZsche Anordnung hat noch den Vorteil vor der GAUGAINschen, daß eine ungenaue Einstellung der Nadel, d. h. ein Fehler in der Wahl von $x = a/2$, dort nur einen kleinen, hier aber einen sehr großen Fehler im Resultat bedingt.

Die Stromstärke ist, wenn l höchstens $^1/_4\, a$ ist, bis auf 1—2 Tausendstel genau

$$i = \frac{7a}{n\pi} H \operatorname{tg}\varphi \text{ (in Ampère)} \tag{11 b}$$

(bei HELMHOLTZ n doppelt zu rechnen). Um dies nun bequem rechnen zu können, wird bei der Tangentenbussole von KESSLER[2] a so gewählt, daß der Faktor von tang φ gleich 0·1 oder 1 oder 10 u. s. w. wird; um auch die Schwankungen von H berücksichtigen zu können, muß man dann freilich auch x ein wenig verändern.

[1] A. GAUGAIN, C. R. **36.** 191. 1853; POGG. Ann. **88.** 442. H. v. HELMHOLTZ, nach WIEDEMANN, Elektr. **3.** 250 (nicht veröffentlicht). — [2] KESSLER, Zentralbl. f. Elektr. 1886, p. 266 u. 626.

Auch mehr als zwei, z. B. vier bestimmt angeordnete Drahtkreise können nach der Theorie vorteilhafte Anwendung finden, derart, daß alsdann noch ein weiteres Glied der Reihe fortfällt; ein spezieller Fall hiervon ist der dreier Rollen, deren mittelste in der Nadelebene, deren beide anderen symmetrisch zu beiden Seiten liegen; die bezüglichen Formeln hat MAXWELL[1] entwickelt.

Tangentenmultiplikator von RIECKE[2]. Unter den zu absoluten Messungen bestimmten empfindlichen Instrumenten ist namentlich der von RIECKE angegebene Apparat hervorzuheben (Figur 72). Das gleichförmige Feld wird hier dadurch erzielt, daß die Windungen die Oberfläche eines Rotationsellipsoids bilden, dessen Rotationsachse in die magnetische Achse fällt; die magnetische Wirkung auf einen Punkt im Innern ist dann (ebenso wie bei der Hohlkugel) für alle solche Punkte die gleiche, falls nur die Wickelung des Drahtes derart erfolgt, daß auf die Längeneinheit der Achse (nicht der Leitlinie) überall die gleiche Zahl von Windungen entfällt. Das Ellipsoid ist bei RIECKE ein abgeplattetes, besteht aus zwei zusammenschiebbaren Hälften (von denen in der Figur nur eine zu sehen ist), die Windungen sind in zwei Lagen übereiander angeordnet. Wie konstant die Empfindlichkeit im ersten der oben angegebenen Sinne ist, zeigt folgende, auf die erste Lage bezügliche Tabelle:

Figur 72.

(1) Widerstand	6525	3225	2025	1425
(2) Ablenkung	11°34′	22°36′	33°25′	43°6′
(3) Tangens	0·2047	0·4163	0·6598	0·9358
(1) × (3)	1336	1342	1336	1333

(1) Widerstand	975	675	475
(2) Ablenkung	53°45′	63°13′	70°22′
(3) Tangens	1·364	1·982	2·805
(1) × (3)	1330	1335	1332

Auf absolutes Maß reduziert wird die Empfindlichkeit 29·25, mit einer maximalen Abweichung von $^1/_4$ $^0/_0$; der theoretische Wert der Empfindlichkeit würde 28·67 sein.

Ähnliche Gedanken wie dem RIECKEschen liegen auch den Apparaten von NERVANDER[3], GAIFFE[4] u. a. zugrunde.

Tangentenbussolen für starke Ströme. Es handelt sich hier darum, die Wirkung abzuschwächen, damit die Nadel nicht um nahezu 90° abgelenkt werde, wobei (s. o.) die relative Empfindlichkeit außerordentlich klein sein würde. Man kann diese Absicht, abgesehen von der Vergrößerung des Drahtkreises, die aus Handlichkeitsgründen bald ihr Ende erreicht[5], in verschiedener Weise ausführen, namentlich durch die folgenden vier Ideen:

[1] J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus **2**. 443. — [2] E. RIECKE, WIED. Ann. **3**. 36; **4**. 226. 1878; vgl. auch GAIFFE, C. R. **93**. 561. 1881. — [3] NERVANDER, Ann. Chim. Phys. **45**. 160. 1833. — [4] GAIFFE, C. R. **93**. 561. 1881. — [5] Mit einem Ringe von 40 cm Durchmesser kann man nach F. KOHLRAUSCH (WIED. Ann. **14**. 552. 1882) immerhin schon Ströme bis zu 20 Ampère messen.

1. Man schickt nur einen Zweigstrom durch die Tangentenbussole, indem man von zwei Punkten der Hauptleitung Drähte zu jener führt; beobachtet man jetzt eine gewisse Ablenkung φ, und ist der Widerstand der Ableitung einschließlich der Bussole m mal so groß wie der Widerstand der Hauptleitung zwischen den beiden gedachten Punkten, so ist $i = (m + 1) \operatorname{tang} \varphi$ mit den etwa noch nötigen Korrektionen; insbesondere ist zu beachten, ob sich das Verhältnis m durch die Stromwärme nicht merklich ändert. Näheres hierüber sehe man u. a. bei KITTLER.[1]

2. Man entfernt den Drahtkreis sehr weit von der Nadel, etwa indem man in der Achse des ersteren ein Brett aufstellt, auf welchem man die Aufhängevorrichtung mit der Nadel verschiebt; u wird dann sehr groß, also D und somit φ selbst für einen starken Strom noch mäßig; man vergleiche hierüber z. B. eine Arbeit von MEYER und AUERBACH.[1] Ein Instrument dieser Art ist später von EDELMANN[2] konstruiert worden.

3. Man neigt die Drahtebene mehr oder weniger gegen die Vertikale, sodaß ihre Wirkung sich abschwächt. Ist der Neigungswinkel ψ, so ist

$$i = 1 \cdot 592\, a\, H \frac{\operatorname{tang} \varphi}{\cos \psi} \quad . \tag{11c}$$

Man hat es dabei in der Gewalt, je nach der Stärke des Stromes ψ ungefähr so zu wählen, daß φ zwischen 40 und 50°, also in den Bereich der größten Empfindlichkeit fällt. Man kann sogar noch weiter gehen, geradezu den Stromkreis so einstellen, daß die Nadel genau auf 45° steht, und hat dann, da $\operatorname{tang} \varphi = 1$, einfach:

$$i = \frac{10\, a\, H}{2\pi} \cdot \frac{1}{\cos \psi} = 1 \cdot 592\, a\, H \sec \psi \quad .$$

In diesem Sinne bezeichnet OBACH[3], vor dem jedoch TROWBRIDGE die Priorität der Konstruktion besitzt, einen derartigen, von ihm konstruierten Apparat als Cosinusbussole oder Sekantenbussole — ein Apparat, der jedoch mit einem sehr exakt geteilten Vertikalkreis ausgerüstet sein muß. Man kann auch ψ so wählen, daß der Faktor von $\operatorname{tang} \varphi$ eine runde Zahl wird; ist z. B. $a = 20$ cm und $H = 0 \cdot 197$, so wird für

$$\begin{array}{llllll} \psi = & 37^0 40' & 51^0 10' & 58^0 30' & 65^0 15' & 71^0 45' \quad , \\ i = & 8 & 10 & 12 & 15 & 20 \times \operatorname{tang} \varphi \quad . \end{array}$$

4. Man ordnet zwei Kupferringe konzentrisch miteinander an und läßt den Strom in entgegengesetztem Sinne durch beide fließen, das Drehungsmoment ist dann nur die Differenz der beiden einzelnen. Schwebt die Nadel in der gemeinsamen Ebene der beiden Ringe und sind a_1 und a_2 die beiden Radien, a_0 ihr Mittelwert, so ist

$$i = 1 \cdot 592\, H \frac{a_1 . a_2}{a_2 - a_1} \operatorname{tang} \varphi \left[1 - \frac{3}{16} \left(\frac{2\, l}{a_0} \right)^2 - \frac{15}{16} \left(\frac{2\, l}{a_0} \right)^2 \sin^2 \varphi \right] \quad .$$

Ein derartiger Apparat ist von HIMSTEDT[4] neuerdings vorgeschlagen worden; die am besten aus dem Umfange abzuleitenden Radien waren 23·276 und 27·422 cm, die Seiten des rechteckigen Kupferquerschnittes 1 bezw. 0·4 cm (Breite bezw. Dicke); als Zuleitungsdrähte wählt man am besten eine Kupferröhre und

[1] KITTLER, Handb. d. Elektrot. **1.** 243; WIED. Ann. **24.** 593. 1885. — [2] O. E. MEYER u. F. AUERBACH, WIED. Ann. **8.** 494. 1879. — [3] EDELMANN, Zentralbl. f. Elektrot. 1887. p. 86. — [4] OBACH, Zentralbl. f. Elektrot. **1.** 4; **2.** 131; Phil. Mag. (5) **16.** 77. 1883. — [5] F. HIMSTEDT, WIED. Ann. **41.** 870. 1890; vgl. übrigens auch BRACKET, SILL. Journ. (3) **21.** 395. 1881. — [6] A. OBERBECK, WIED. Ann. **42.** 502. 1891.

einen Draht in ihrer Achse. Die Genauigkeit geht unter günstigen Umständen bis auf $^1/_{20}\,^0/_0$. Natürlich kann man den Strom auch in gleichem Sinne durch beide Ringe oder auch nur durch einen von ihnen schicken, und auf diese Weise mit einem und demselben Apparat Ströme von 0·1 bis 80 Ampère messen.

5. Eine Verallgemeinerung des HIMSTEDTschen Apparates stellt die Bussole von OBERBECK[5] dar; die Nadel ist hier seitwärts in gewisser Entfernung vom Mittelpunkte der Ringe aufgestellt. Offenbar gibt es hier einen gewissen neutralen Punkt, wo die beiden, entgegengesetzt durchflossenen Ringe überhaupt nicht auf die Nadel wirken; denn, wenn die Nadel in ihrer Ebene liegt ($x = 0$), wirkt nach den Gleichungen (2) und (3) der innere Kreis, bei großer Entfernung der äußere stärker; Gleichheit tritt ein für

$$\frac{a_1^2}{(x^2 + a_1^2)^{3/2}} = \frac{a_2^2}{(x^2 + a_2^2)^{3/2}},$$

also

$$x = -\frac{\sqrt{a_1 a_2}}{\sqrt{\sqrt[3]{\frac{a_1}{a_2}} + \sqrt[3]{\frac{a_2}{a_1}}}}.$$

Am einfachsten und übersichtlichsten ist es wohl, x in Vielfachen des einen Radius auszudrücken[1], wobei, wie man sieht und auch erwarten konnte, nur das Verhältnis beider Radien $a_2 : a_1 = v$ auftritt, nämlich:

$$\frac{x}{a_1} = -\frac{\sqrt{v}}{\sqrt{\sqrt[3]{v} + \sqrt[3]{\frac{1}{v}}}}.$$

Beispielsweise wird für

$v =$ 1·1	1·2	1·3	1·5	2	3
$x/a_1 =$ 0·74	0·77	0·80	0·86	0·99	1·18 .

Man kann auch fragen, für welchen Wert von x die Wirkung unabhängig von a wird und erhält, indem man differenziert und null setzt, $x/a = \sqrt{^1/_2} = 0{\cdot}70$; dies ist also der Grenzwert für $v = 1$.

Man kann hiernach für jede derartige Differential-Tangentenbussole die Stelle völliger Unempfindlichkeit ermitteln und, indem man die Ringe dieser Stelle mehr oder weniger nahe bringt, jeden Grad von Empfindlichkeit erzielen; für nicht genügend kleine Nadellänge muß man dann wieder wie oben eine Korrektion anbringen. Die relative Empfindlichkeit, d. h. Genauigkeit der Methode ist freilich, wie man leicht einsieht, eine beschränkte.

6. HIPPsche Bussole.[2] Der Strom wird unterhalb der Nadel einmal hin- und hergeführt, sodaß nur die Differenz der Wirkungen zur Geltung kommt, als Leiter dient ein Kupferband, dessen beide Lagen durch ein Kartenblatt isoliert sind. Das Ganze ist in eine Dose eingeschlossen, an deren Oberseite ein Zeiger auf einer empirisch graduierten Skala spielt, der Apparat kann also in der Tasche transportiert und überall leicht eingeschaltet werden.

7. Abschwächung von H durch entgegengesetzt wirkende Magnete; näheres s. w. u. bei Astasierung. Man kann auch noch weiter gehen und geradezu starke künstliche Magnetfelder herstellen, muß dann aber besondere Einstellungen der

[1] OBERBECK selbst wählt eine etwas andere, aber, wie es scheint, verwickeltere Darstellung. — [2] Vgl. E. HAGENBACH, Ztschr. f. angew. El. 1880. Ähnlich auch TERQUEM u. DAMIEN, C. R. 94. 523. 1882.

Stromebene vornehmen, z. B. diese geradezu ost-westlich einstellen. Es sei in dieser Hinsicht namentlich auf SCHILLING[1] und HEYDWEILLER[2] verwiesen.

Sinusbussole.

Auch dieser, der Tangentenbussole nahe verwandte Apparat rührt von POUILLET[3] her, hat aber erst durch die von POGGENDORFF angebrachten Verbesserungen seine jetzige Gestalt erhalten. Die einzige wesentliche, der Sinusbussole charakteristische Abweichung von der Tangentenbussole ist die Drehbarkeit des Apparates um eine verikale Achse und die Ausrüstung mit einem horizontalen Teilkreise, an welchem diese Drehung abgelesen werden kann. Die Nadel, welche anfangs mit der Drahtebene im Meridiane stand, erfährt eine gewisse Ablenkung φ, wenn der Strom hindurchgeleitet wird, und in dieser Stellung ist $\cos\varphi$ das Maß des vom Strome ausgeübten Drehungsmomentes. Dreht man nun den Ring nach, so wird φ kleiner, $\cos\varphi$ größer, die Nadel dreht sich weiter, aber immer langsamer, und unter Umständen wird es möglich sein, mit dem Ringe die Nadel einzuholen; alsdann ist, wenn der betreffende Drehungswinkel des Ringes α ist:

$$i = \frac{H}{c} \sin\alpha \quad . \tag{12}$$

Wie man sieht, ist der Winkel α größer als φ, und zwar derart, daß der $\sin\alpha$ dem $\operatorname{tang}\varphi$ entspricht, daher der Name des Instrumentes. Man sieht aber zugleich, daß die Messung nicht immer möglich sein wird, nämlich nicht für Ströme, die stärker sind als H/c. Diese Beschränkung fällt jedoch fort, wenn man den Anfangswinkel zwischen Nadel und Drahtring nicht gleich Null, sondern gleich δ wählt und diesen Winkel auch nach der Ablenkung stets wiederherstellt; es ist dann

$$i = \frac{H}{c\cos\delta} \sin\alpha \quad . \tag{13}$$

Macht man also δ recht groß, so kann man auch ohne Anwendung von Verzweigungen starke Ströme messen. Der große Vorzug der Sinusbussole, mit der allerdings mühsamer zu arbeiten ist, vor der Tangentenbussole ist die genaue Gültigkeit der Formel, unabhängig von der Nadellänge u. s. w. Man kann sie daher zur Graduierung von anderen Strommessern benutzen. Die absolute bezw. relative Empfindlichkeit ist

$$E_a = \frac{c\cos\delta}{H} \cdot \frac{1}{\cos\alpha} \quad , \qquad E_r = \operatorname{tang}\alpha \quad .$$

Je größer also α ist, desto größer sind beide Werte.

Natürlich kann man die Tangentenbussole konstruktiv so einrichten, daß sie auch als Sinusbussole dienen kann, ein eigens zu diesem doppelten Zwecke gebautes Insrument ist die Sinustangentenbussole von SIEMENS & HALSKE; die Teilkreise für die Nadel und für den Drahtring liegen hier konzentrisch, getrennt durch eine Platte, durch welche der Drahtring hindurchgeführt ist; die nach Wunsch einzusetzenden Nadeln, eine kurze für die Tangenten-, eine lange für die Sinusmessungen, tragen zur Erleichterung der Ablesung (der Drahtring wird hier leicht hinderlich) senkrecht zu ihren Achsen gestellte lange Aluminiumzeiger. Das ganze Instrument ist sehr standhaft und daher auch für den Transport geeignet. Auch das SIEMENSsche Universal-Galvanometer (s. w. u.) kann als Sinusbussole benutzt werden. Bei beiden Apparaten muß man, wenn stärkere

[1] SCHILLING, Wien. Ber. (2) **92.** 1079. 1885. — [2] A. HEYDWEILLER, Hilfsbuch f. d. Ausf. elektr. Messungen. Leipzig 1892. p. 51. — [3] POUILLET, a. a. O.

Ströme in Betracht kommen, Widerstände (die den Apparaten beigefügt sind) einschalten oder Verzweigung vornehmen. Endlich sei eine zu Demonstrationszwecken bestimmte Sinus- und Tangentenbussole von KOLBE[1] erwähnt.

Torsionsbussole. Der Sinusbussole ist die Torsionsbussole oder das Torsionsgalvanometer insofern verwandt, als Nadel und Drahtkreis auch hier stets in die gleiche Stellung zueinander gebracht werden. Es wird aber hier nicht der Drahtkreis nachgedreht, sondern die Nadel zurückgedreht; zu diesem Zwecke ist sie an einem Metalldraht aufgehängt, der, wenn die Nadel in der Anfangslage, also im Meridian sich befindet, im elastischen Gleichgewicht, d. h. torsionsfrei ist. Nach Schluß des Stromes wird die Nadel abgelenkt, der Draht tordiert, und man muß sein oberes Ende um den Winkel α zurückdrehen, damit die Nadel wieder in den Meridian zurückkehre. Um etwa doch anfänglich vorhandene Torsion zu eliminieren, muß man auch bei entgegengesetztem Strome (α') beobachten und hat dann, wenn der Stromkreis mit dem Meridian den festen Winkel δ bildet und m der Magnetismus der Nadel ist (H fällt hier heraus):

$$i = \frac{C}{m \sin\delta} \cdot \frac{\alpha + \alpha'}{2} , \tag{14}$$

speziell, wenn der Ring in dem Meridian steht:

$$i = \frac{C}{m} \cdot \frac{\alpha + \alpha'}{2} .$$

Daß H, die Stärke des magnetischen Feldes, hier nicht vorkommt, macht den Apparat für Messungen in der Nähe von Eisenmassen, elektrischer Maschinen u. s. w. geeignet; dagegen muß die Nadel kräftigen Magnetismus besitzen, und der Faktor C muß empirisch, auch wegen der elastischen Veränderungen immer wieder von neuem, bestimmt werden. Die absolute Empfindlichkeit ist konstant, die relative gleich dem Torsionswinkel α, also der Stromstärke proportional. SIEMENS hat derartige Instrumente für Ströme bis zu $^1/_4$ Ampère construieren lassen.

Ein Torsionsgalvanometer mit veränderlicher Empfindlichkeit hat VILLARI[1] angegeben.

Galvanometer.

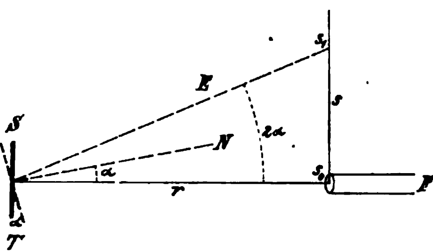
Galvanometer sind alle durch kräftige Wirkung ausgezeichneten und darum besonders für schwache Ströme geeigneten Instrumente. Die kräftige Wirkung wird durch Heranbringen der Drahtwindungen dicht an die Nadel, durch die Häufung ihrer Zahl, durch Astasierung u. s. w. erzielt. Aus dem zweitgenannten Grunde werden sie auch Multiplikatoren genannt. Die ersten Galvanometer wurden von SCHWEIGGER[3] und POGGENDORFF[3] konstruiert. Von dem Tangentengesetz weichen sie meist sehr erheblich ab, und sie müssen daher durch Vergleichung mit einem Voltameter, einer Tangentenbussole oder dergleichen geaicht werden, wenn sie zu absoluten Strommessungen dienen sollen (s. w. u.). Für kleine Ablenkungen, ungefähr bis zu 5°, kann man annähernd mit den Tangenten rechnen; um so kleine Winkel genau ermitteln zu können, wendet man gewöhnlich Spiegelablesung an. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle dient jedoch das Galvanometer zu sogen. Nullmethoden oder Differentialmethoden, bei denen, was mit großer Genauigkeit geschehen kann, aus der Stromlosigkeit des Galvanometers oder aus der Existenz eines sehr schwachen Stromes in ihm auf die Intensitätsverhältnisse anderer Ströme geschlossen wird und damit diese selbst, aber auch eventuell elektromotorische Kräfte, Widerstände u. s. w. gemessen

[1] KOLBE, Ztschr. f. phys. u. chem. Unter. 4. 31. 1890. — [2] E. VILLARI, Nuov. Cim. (4) 3. 169. 1896. — [3] SCHWEIGGER, Allg. Lit.-Ztg. 1820; SCHWEIGGERS Journ. 31. 12. 1826. — [3] J. C. POGGENDORFF, GILB. Ann. 67. 422. 1821.

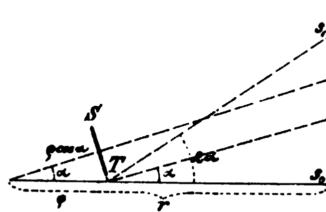
werden. Instrumente, die keine Meßvorrichtung haben, sondern nur anzeigen, daß die Nullstellung vorhanden ist oder nicht, heißen Galvanoskope. Die Genauigkeit und Bequemlichkeit der Beobachtungen wird beim Galvanometer durch eine Reihe von Einrichtungen erhöht, die hier zunächst zu besprechen sind.

Spiegelablesung.

Die noch heute verbreitetste Form dieser Methode, kleine Winkel zu messen, rührt von POGGENDORFF[1] her und ist namentlich von GAUSS[2] in die Praxis eingeführt worden; man vergleiche hierüber auch im ersten Bande dieses Werkes. An der Drehungsachse des vom Strome abzulenkenden Magneten befindet sich zugleich ein Spiegel; seiner Anfangslage gegenüber, in größerer Entfernung r, sodaß der Beobachter nicht nötig hat, dem Apparate selbst sich zu nähern, die Mitte einer, meist 1 m langen und in Centimeter (und diese wieder in Millimeter) geteilten Skale, derart, daß man in einem Fernrohre, dessen Achse durch die Skalen-



Figur 73 *a*.



Figur 73 *b*.

mitte hindurchgeht, bei Einstellung auf den doppelten Abstand $2r$ zwischen ihr und dem Spiegel das Bild der Skalenmitte in der Mitte des Gesichtsfeldes, im Fadenkreuz erblickt, und zu beiden Seiten noch ein Stück von je einigen Centimetern des Skalenbildes, nämlich links ein Stück der rechten, rechts ein Stück der linken Hälfte. Dreht sich jetzt der Spiegel ST (Figur 73*a*) um den Winkel α, so dreht sich seine Normale N um denselben Winkel mit, und folglich wird jetzt derjenige Strahl E in die Fernrohrachse reflektiert, welcher mit dieser den Winkel 2α bildet; ist also s_1 der Skalenteil, von dem E ausgeht, s_0 der der Fernrohrachse entsprechende Skalenteil, also bei normaler Einstellung 50 (er kann aber selbstverständlich auch auf andere Werte s_0 eingestellt werden, und es muß dies sogar oft geschehen), endlich $s = s_1 - s_0$ die Skalenablenkung, so ist

$$\operatorname{tang} 2\alpha = \frac{s_1 - s_0}{r} = \frac{s}{r} \quad ,$$

also

$$\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{arc\,tang} \frac{s_1 - s_0}{r} = \frac{1}{2} \operatorname{arc\,tang} \frac{s}{r} \quad ,$$

und somit, wenn K die der Abweichung vom Tangentengesetz entsprechende Klammergröße ist:

$$i = \frac{H}{c} \operatorname{tang} \left(\frac{1}{2} \operatorname{arc\,tang} \frac{s}{r} \right) \cdot K \quad .$$

Ist, was häufig vorkommt, der Spiegel nicht in, sondern ein wenig (ϱ) vor der Achse der Drehung angebracht, so ist r um $\varrho \cos \alpha$ oder, da ϱ und α beides kleine Größen sind, um ϱ zu verkleinern (vergl. Figur 73*b*). Einen weiteren Ab-

[1] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. 7. 121. 1826. — [2] C. F. GAUSS, Gött. Anz. 1833. Nr. 205—207.

zug muß man machen, wenn der Spiegel eine hinten belegte, also auch erst hinten reflektierende Glasplatte ist, oder wenn sich zwischen ihm und dem Fernrohr noch Glasplatten in annähernd querer Lage befinden (z. B. das Schutzglas des Galvanometers); für jeden solchen Fall beträgt dieser Abzug $\delta \cdot (n-1)/n$, wo δ die Dicke und n der Brechungsindex ist.

Für kleine und selbst noch für schon ziemlich beträchtliche Ausschläge kann man obige Formel vereinfachen. Setzt man

$$i = \frac{1}{2}\frac{H}{c}\frac{s}{r} ,$$

so macht man

wenn $s = r/4$	ist, nur einen Fehler von	$1\,\%$
„ $s = r/8$	ist, „ „ „ „	$\frac{1}{2}\,\%$
„ $s = r/16$	ist, „ „ „ „	$1\,‰$.

In der Mitte zwischen dieser und der genauen steht die Formel:

$$i = \frac{1}{2}\frac{H}{c}\cdot\frac{s}{r}\left[1 - \left(\frac{s}{2r}\right)^2\right] .$$

Noch sei folgendes bemerkt: der Wert eines Skalenteiles in Bogensekunden ist $103182/r$, also

für $r =$	500	750	1000	1500	2000 mm
1 Skalenteil (1 mm) =	206·3	137·5	103·1	68·75	51·57 Sekunden.

Ein sehr umfangreiches Tabellenwerk zur Ausrechnung von Spiegelablesungen hat CZERMAK[1] veröffentlicht, kürzere Zusammenstellungen findet man in den praktrischen Leitfäden und Hilfsbüchern. — Die Empfindlichkeit, d. h. der kleinste Winkel, den man noch mit der Methode differenzieren kann, ist, wenn in der meist üblichen Weise die Skale in der Objektivebene des Fernrohres aufgestellt wird, von r unabhängig; es hat also, abgesehen von der geringeren Störung der Nadel, keinen Zweck, den Beobachtungstisch in übermäßiger Entfernung vom Galvanometer aufzustellen. Unter Umständen, besonders wenn es sich um große Ablenkungen handelt, kann man, um die wechselnde Einstellung des Fernrohres zu vermeiden, die Skale kreisbogenförmig gestalten, hat dann aber in der Skalenablenkung nicht tang 2α, sondern 2α selbst.[2]

Wenn der von dem Spiegel reflektierte Strahl in eine für die Aufstellung des Fernrohrs ungünstige Richtung fällt, kann man ihn durch Zwischenschaltung eines festen Spiegels ablenken.

Modifikation von W. WEBER.[3] Die gewöhnliche Spiegelablesung findet für genauere Messungen eine Schwierigkeit in der Messung von r, die mehr oder weniger unsicher ist. Der Einfluß dieser Unsicherheit wird (ganz analog wie bei der v. HELMHOLTZschen Bussole der GAUGAINschen gegenüber) wesentlich herabgemindert, wenn man zwei Spiegel, Rücken gegen Rücken, und entsprechend zwei gegenüberstehende Skalen anwendet; es ist dann, wieder mit Rücksicht auf etwaige Abstände ϱ der Spiegel von der Drehungsachse:

$$\tang 2\alpha = \frac{(s_1 - s_0) + (s_1' - s_0')}{(r-\varrho) + (r'-\varrho')} = \frac{s + s'}{(r + r') - (\varrho + \varrho')} ;$$

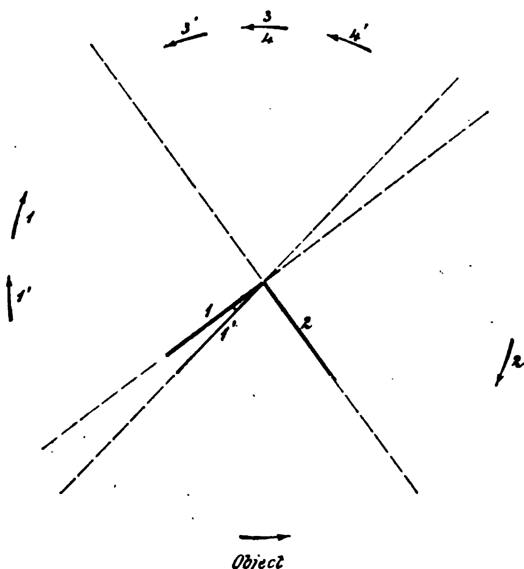
[1] P. CZERMAK, Reduktionstabellen zur GAUSS-POGGENDORFFschen Spiegelablesung. Berlin 1890. Daselbst auch eine Einleitung über die Methode selbst. — [2] EDELMANN (El. Ztschr. **12.** 57. 1891) hat eine Einrichtung angegeben, bei welcher das Ablesefernrohr unmittelbar in eine Öffnung der den Drehspiegel umschließenden Kapsel eingeschraubt wird, während eine zweite Öffnung die etwa am Zimmerfenster angebrachte Skala freiläßt. Die Einrichtung ist bequem, bringt aber den Beobachter in gefährliche Nähe der Magnetnadel. — [3] W. WEBER u. FR. ZÖLLNER, Ber. Sächs. Ges. 1881. p. 77.

als Spiegel kann man eine auf beiden Seiten versilberte Glasplatte benutzen, ihre Dicke ist dann $\varrho + \varrho'$, während $r + r'$ der Abstand der beiden Skalen voneinander ist, beides also Größen, die sich sehr genau messen lassen.

Ähnliche Anordnungen mit doppelseitigem Spiegel oder mit zentral durchbohrtem Spiegel, Fernrohr und Skale auf der einen, Marke auf der andern Seite, sind neuerdings u. a. von HASTINGS[1] und RICE[2] vorgeschlagen worden.

Modifikation mit Konkavspiegel. Bequemer als die Anwendung eines ebenen ist oft die eines Konkavspiegels; man bringt die Skala entweder in seine Brennebene und stellt das Fernrohr auf unendlich ein, oder man bringt sie in den Krümmungsmittelpunkt und beobachtet ihr mit ihr zusammenfallendes Bild durch ein Mikroskop. Statt des Konkavspiegels kann man auch, unter Beibehaltung des Planspiegels, eine Konvexlinse, in geringem Abstande vom Spiegel, anwenden. Die Skala muß man in diesen Fällen empirisch graduieren.

Andere Modifikationen rühren von DU BOIS[3] und von PILTSCHIKOFF[4] her; Bei jener wird zwischen der Skalenmitte und dem drehbaren Spiegel ein fester Spiegel schräg aufgestellt und das von ihm gelieferte Bild seitlich durch ein Fernrohr beobachtet. Bei dieser findet neben dem drehbaren noch ein fester Spiegel Anwendung, der ebenso wie jener von der Größe des zu benutzenden Skalengebietes sein muß — ein Umstand, aus dem man schon ersieht, daß die Methode für die feinste Ausmessung ganz kleiner Ablenkungen bestimmt ist. Endlich sei noch auf D'ARSONVAL[5] verwiesen.



Figur 74.

Spiegelablesungsmethode von L. WEBER[6] (Winkelspiegel, Figur 74). Zwei einen rechten Winkel miteinander bildende Spiegel entwerfen von einem in dem von ihnen eingeschlossenen Quadranten gelegenen Objekte im gegenüberliegenden Quadranten ein Doppelbild 3, 4, d. h. zwei zusammenfallende Bilder, welche aber sofort auseinander gehen und nach 3′ bezw. 4′ fallen, sobald der Winkel sich ändert; der Grad der Auseinanderweichung ist ein sehr feines Maß jener Winkeländerung. Demgemäß stellt man neben dem drehbaren Spiegel und senkrecht zu ihm einen festen Spiegel auf, bringt vor dem Fernrohrobjektive, etwas darüber oder darunter einen hellen Spalt an und setzt in das Fernrohr eine Okularskala ein. Sind, wie man durch Anvisieren einer Teilung leicht findet, p Millimeter gleich q Teilen der Okularskala, ist r der Abstand des Spaltes von der Ecke des Winkelspiegels, und n der Abstand der beiden Spaltbilder in Okularskalenteilen, so ist die Abweichung des Winkels von 90^0, also der Drehungswinkel des Galvanometerspiegels gegeben durch:

[1] HASTINGS, Éclair. él. **9.** 573. 1896. — [2] RICE, SILL. Journ. (4) **2.** 276. 1896. — [3] H. DU BOIS, WIED. Ann. **38.** 494. 1889. — [4] PILTSCHIKOFF, Journ. de Phys. (2) **8.** 330. 1889. — [5] D'ARSONVAL, Séanc. Soc. fr. de Phys. 1886. p. 30 u. 77. — [6] L. WEBER, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. 1889. p. 173. Schon 1886 bekannt gegeben.

$$\sin\alpha = \frac{1}{4}\frac{np}{qr} \quad .$$

Die Methode ist sehr empfindlich und hat noch den besonderen Vorteil, daß kleine Verrückungen von Spalt und Fernrohr gar keinen Einfluß auf das Resultat haben, und daß es im Zusammenhange hiermit selbst bei großen Entfernungen (r bis zu 13 m) sehr leicht ist, die Einstellung zu machen; insbesondere ist es durchaus nicht erforderlich, daß die Linie nach dem Spalt den Spiegelwinkel halbiere. Die einzige Schwierigkeit, nämlich zu entscheiden, ob der Winkel größer oder kleiner als 90^0 geworden ist (was den gleichen Effekt hat), nach welcher Seite sich also der Galvanometerspiegel gedreht hat, läßt sich durch einen Kontrollversuch, bei dem der Sinn dieser Drehung bekannt ist, leicht überwinden. Handelt es sich lediglich darum, die Rechtwinkligkeit zu konstatieren, also um Nullmethoden, so kann man mit einiger Übung auch ohne Fernrohr beobachten.[1]

Projektion. Der Spiegelablesung als subjektiver steht die Projektionsmethode als objektive, für die Demonstration geeignete, gegenüber. Man läßt einfach das Fernrohr fort und läßt das Bild eines von hinten beleuchteten Spaltes seitwärts auf eine Skale fallen; den Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl kann man dabei der Räumlichkeit anpassen. Auch hier kann man unter Umständen mit Vorteil Konkavspiegel, event. auch Linsen verwenden. Manche Galvanometer sind mit Einrichtung sowohl für subjektive Beobachtung als auch für Projektion versehen.

Astasierung.

Da in der Gleichung (1) die zu beobachtende Größe tang φ mit H, der Horizontalkomponente des magnetischen Feldes, multipliziert ist, so kann man durch Verkleinerung von H den andern Faktor vergrößern, also die Empfindlichkeit erhöhen. Hierzu dient das Verfahren der Kompensation oder Astasierung der Magnetnadel. Am einfachsten ist es, oberhalb oder unterhalb der Nadel und dieser nicht zu nahe einen Magnetstab („Richtmagnet") festzulegen, und zwar so, daß sein Mittelpunkt in die Drehachse fällt und seine Achse einen Winkel δ mit dem magnetischen Meridian bildet; ist dann H_0 der Wert von H ohne den Einfluß des Stabes, h der Einfluß des Stabes, so ist der resultierende Wert von H und sein Winkel α mit dem Meridian gegeben durch

$$H^2 = H_0^2 + h^2 + 2H_0 h\cos\delta$$
$$(H_0 + h\cos\delta)\,\mathrm{tang}\,\alpha = h\sin\delta \quad ,$$

woraus folgt, daß man, wenn man $\delta = \pi$ wählt, also den Magnetstab mit dem Nordpol nach Norden legt, $H = H_0 - h$ machen, also, wenn h genügend stark ist, auf Null reduzieren oder gar umkehren kann; im ersteren Falle wird, wie die Ausrechnung zeigt, $\alpha = \pi/2$, d. h. die Nadel stellt sich senkrecht zum Meridian. Gleichzeitig wird durch den Richtmagnet die Schwingungsdauer T_0 der Nadel in T verwandelt nach der Formel:

$$H = H_0\left(\frac{T_0}{T}\right)^2 \quad .$$

Um für H je nach Wunsch einen beliebigen Wert herstellen zu können, bringt man den Magnetstab an einer die Drehachse verlängernden Stange sowohl auf- und abschiebbar als auch drehbar an. Andere Anordnungen des Stabes, z. B.

[1] Über die THOMSONsche Spiegelablesung und ihr Verhältnis zur GAUSSschen s. u. a. FERRINI, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. 3. 157. 1882. — [2] Die Idee des kompensierenden Magnetstabes rührt von HAUY her, jedoch legte ihn HAUY in dieselbe Horizontalebene mit der Nadel, in ihre nördliche oder südliche Verlängerung.

die von du Bois Reymond[1] vorgeschlagene, sind weniger in Gebrauch gekommen, können aber, wenn die Konstruktion des Galvanometers die obige nicht zuläßt, in Betracht gezogen werden. Dagegen ist es, wo es auf Gleichförmigkeit des Feldes ankommt, angezeigt, den Stab, wenn er oberhalb der Nadel angebracht ist, kreisbogenförmig (in vertikaler Ebene) nach unten zu biegen. Die große Empfindlichkeit, welche das Galvanometer auf diese Weise erhält, hat freilich den Nachteil, daß auch die schädlichen Einflüsse, also Änderungen des Erdmagnetismus, Ortsänderungen von Eisenmassen selbst in größerer Entfernung, Erschütterungen u. s. w. sich in erhöhtem Maße bemerklich und insbesondere den Nullpunkt der Nadeleinstellung stark veränderlich machen; die täglichen Änderungen von H_0 können sogar, bei nahe gleichem H_0 und h, ein plötzliches Umschlagen der Nadel bewirken.

Der Gedanke, den kompensierenden Magneten in Gestalt einer zweiten Nadel anzuwenden, die der ersten parallel, an Gestalt gleich, entgegengesetzt magnetisiert und an demselben Aufhängefaden befestigt ist, rührt von Nobili[2] her; läßt man die eine Nadel innerhalb, die andere außerhalb der Drahtwindungen schweben, so gleicht sich dies gegen die entgegengesetzte Magnetisierung aus, und die Stromwirkung wird auf beide Nadeln dieselbe Drehrichtung haben. Man kann auch zwei Rollen anwenden, in deren jeder eine Nadel schwebt, muß dann aber den Strom durch beide in entgegengesetzten Richtungen führen. Den Grad der Kompensation kann man durch Beobachtung der Schwingungsdauer schätzen; je genauer die Gleichheit der Magnetismen beider Nadeln erreicht ist, desto größer ist die Schwingungsdauer, und durch Streichen der einen oder anderen Nadel mit einem Magneten kann man diese Dauer bis zur gewünschten Größe bringen; jedenfalls ist es für die Empfindlichkeit wesentlich, die Nadeln möglichst leicht zu wählen. Näheres über die Einstellung des Nadelpaares mit Rücksicht auf die mangelhafte Parallelität ihrer Achsen, über die sogen. freiwillige Ablenkung u. s. w. sehe man bei du Bois-Reymond[3]; über die Ausgleichung der noch vorhandenen Richtkraft des Nadelpaares durch feste Magnete bei Melloni[4], du Bois-Reymond[5] u. a. Will man Spiegelablesung anwenden, so muß man einen möglichst leichten Spiegel, z. B. ein versilbertes mikroskopisches Deckglas, benutzen. — Schließlich ist die Idee zu erwähnen, die beiden Magnetnadeln Teile eines und desselben „magnetischen Kreises" (s. „Magnetische Induktion") bilden zu lassen, sodaß sie sich stets in Feldern gleicher Stärke befinden, auch wenn die magnetisierenden Kräfte verschieden sind. Dieser Gedanke ist von Wadsworth[6] und von Weiss[7] weiter verfolgt worden.

Statt der kompensierenden Nadel kann man nach Grassi[8] auch eine kompensierende Spule nehmen, deren Ebene senkrecht zum Meridian steht und die vom Strome so durchflossen wird, daß der Erdmagnetismus nahezu aufgehoben wird. Sind r und r_1 die Radien, n und n_1 die Windungszahlen der beiden Spulen, so ist:

$$i = \frac{H r}{2\pi} \frac{\operatorname{tg} \varphi}{1 + \frac{n_1 r}{n r_1} \operatorname{tg} \varphi} .$$

Astasierung durch Schutzhüllen. Eine andere, und zwar von den Übelständen der obigen freie Methode der Astasierung, die daher neuerdings vielfach, namentlich von W. Thomson bei seinem Marine-Galvanometer, von

[1] E. du Bois Reymond, Berl. Mon.-Ber. 1874. p. 767. — [2] L. Nobili, Bibl. univ. **25.** 1824; Mémoire **1.** 1. 1834. — [3] E. du Bois Reymond, Pogg. Ann. **112.** 1. 1861. — [4] Melloni, Arch. d'Electr. **1.** 662. 1841. — [5] E. du Bois-Reymond, Unters. üb. tier. El. **2.** 491. — [6] Wadsworth, Phil. Mag. (5) **38.** 482. 1894. — [7] Weiss, C. R. **120.** 728. 1895. — [8] Grassi, Rend. Napoli **6.** 1891.

F. BRAUN[1], DIETERICI[2], DU BOIS und RUBENS (s. u.) u. a. angewandt worden ist, beruht auf dem Satze, daß eine durch äußere Kräfte magnetisierte eiserne Hohlkugel in ihrem Hohlraume mit Kräften wirkt, welche den äußeren entgegengesetzt und, falls die Wandstärke im Vergleich zum Radius nicht sehr klein ist, an Größe nahezu gleich sind. Die Punkte im inneren Hohlraum erfahren also nur einen kleinen Bruchteil der äußeren Wirkung, die Kugel wirkt als Schutzhülle. Die Theorie dieser Erscheinung hat STEFAN[3] ausführlich entwickelt. DIETERICI stellt demgemäß das Galvanometer auf eine eiserne Platte und setzt es über einen eisernen Kasten von 2·5 mm oder einen Eisenzylinder von 10 mm Wandstärke, die Richtkraft wurde dadurch im Verhältnis von 3·32 : 1 bezw. 4·6 : 1 herabgemindert; dies Verhältnis stieg auf 13·5 : 1, als beide Hüllen zugleich benutzt wurden, und zugleich fand sich, daß der Einfluß äußerer Störungen um 30 % schwächer geworden war. Für definitive Anwendungen würde es sich empfehlen, die Windungen mit zwei konachsialen Zylindern zu umgeben, die man aus Röhren herausschneiden kann. — Die Methode von BRAUN beruht auf einem die Rollen umfassenden Eisenringe, den man, da er meist remanenten Magnetismus besitzt, drehen muß, bis der Magnet auf Null einsteht.

In neuester Zeit haben die Schutzhüllen für Galvanometer, in Anbetracht der Störungen durch elektrische Bahnen u. s. w., eine große Bedeutung erlangt. Man vergl. u. a. UPPENBORN, CLASSEN, RAPS und FRANKE[4] sowie die Diskussionen in den elektrotechnischen Zeitschriften. Die vollkommenste Ausnutzung der Idee ist wohl in dem Panzer-Galvanometer von DU BOIS und RUBENS (s. w. u.) verwirklicht.

Bifilare Aufhängung.[5] Auch diese Einrichtung verfolgt astasierende Zwecke. Hängt man den Magnetstab (der in diesem Falle relativ schwer sein muß) an zwei Fäden auf, die man am besten parallel führt, so wird er in der Ebene der Fäden mit einer Kraft festgehalten, welche desto größer ist, je größer der Abstand der Fäden ist. Ist also D das betreffende Moment und hängt man den Stab im magnetischen Meridian, aber verkehrt auf, so wird mH um D geschwächt, und man kann durch Wahl jenes Abstandes die Differenz $mH - D$ beliebig klein, positiv oder negativ machen; in entsprechendem Maße wird dann also auch der durch einen Strom von bestimmter Stärke erzeugte Ablenkungswinkel größer ausfallen.

Dämpfung.

Wie das Pendel, so führt auch die Magnetnadel der strommessenden Instrumente Schwingungen um die Gleichgewichtslage aus. Diese Schwingungen haben ferner wie jene infolge der Reibung an den Aufhängestellen und der Luft keine gleichbleibende, sondern abnehmende Amplitude, sie werden gedämpft. Unter gewöhnlichen Umständen ist diese Dämpfung so schwach, daß man nicht abwarten kann, bis die Nadel ihre Ruhelage angenommen hat, sondern genötigt ist aus einer Reihe von Ausschlägen dieselbe zu berechnen, ein Verfahren, das aber eben nur bei sehr schwacher Dämpfung größere Genauigkeit besitzt, und selbst dann unbequem und zeitraubend ist. Man schlägt daher meist den umgekehrten Weg ein und erzeugt künstliche Beruhigung oder Dämpfung der Schwingungen. Hierbei sind namentlich folgende Methoden hervorzuheben:

1. Beruhigung durch Magnete. Man nähert einen Magnetstab von passender Stärke des Magnetismus der Nadel von der Seite und mit Zuwendung

[1] F. BRAUN, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **4.** 133. 1883. — [2] C. DIETERICI, Verh. Berl. phys. Ges. 1886. p. 119. — [3] J. STEFAN, Wien. Ber. (2) **85.** 613. 1882; WIED. Ann. **17.** 928. — [4] UPPENBORN, Zentralbl. f. El. **4.** 507. 1886. CLASSEN, El. Ztschr. **17.** 674. 1896. RAPS u. FRANKE, El. Ztschr. **17.** 591. 1896 (Vorrichtung zur Beseitigung von äußeren Störungskomponenten in allen Richtungen). — [5] K. F. GAUSS, Resultate d. magn. Ver. **1.** 1837; Ges. Werke **5.** 367.

eines passenden Poles, am besten so, daß man, während der Nordpol der Nadel von der einen Seite her der Nulllage sich nähert, ihm den Nordpol des Stabes von der anderen Seite her gegenüberhält, sodaß im günstigsten Falle die Nadel in der Nulllage stehen bleibt, mindestens aber stark beruhigt wird u. s. w.

2. Beruhigung durch Stromimpulse. Dies Verfahren ist dem erstgenannten ganz analog, nur benutzt man statt des Magneten den Strom, den man zu untersuchen hat, indem man in dem Augenblicke, wo die Nadel durch die vermutliche Ruhelage durchgeht, den Strom für kurze Zeit (die man mit einiger Übung passend wählen lernt) in derjenigen Richtung schließt, in welcher er der Nadel die ihrer augenblicklichen entgegengesetzte Bewegung erteilen würde (oder, wenn er geschlossen ist, öffnet), und dies Verfahren erforderlichen Falls wiederholt. Das Verfahren ist bequemer als das erste, da man es vom Fernrohrplatze aus dirigieren kann, bei jenem aber selbst bei direkter Teilungsablesung den Beruhigungsstab jedesmal in größere Entfernung wieder fortschaffen muß. Dagegen ist das Verfahren an die Erlaubnis geknüpft, den Untersuchungsstrom nach Belieben zu unterbrechen und umzukehren, was natürlich nicht immer der Fall ist; eventuell kann man auch einen eigenen Hilfsstrom zu dem gedachten Zwecke benutzen.

3. Luftdämpfung. Man kann die Dämpfung durch Widerstand und Reibung der Luft leicht erhöhen, indem man leichte Körper von großer Oberfläche an der Nadel anbringt, z. B. Papier- oder Glimmerblättchen, welche senkrecht an den Enden der Nadel herunterhängen. Eine besondere Vervollkommnung der Luftdämpfung verdankt man Toepler[1]; man umgibt die in obiger Weise vorgesehene Nadel mit einer Schachtel mit mehreren, weit einspringenden Querwänden, sodaß die Luft nur innerhalb einer Abteilung, z. B. eines Quadranten, zirkulieren kann, und durch ihr Gegenströmen die Nadel hemmt. Nach von Ettinghausen[2] kann man dabei die Querwände verschiebbar machen und auf diese Weise jeden beliebigen Grad von Dämpfung erzielen. Auch auf die Dämpfung fortschreitender Bewegungen ist die Methode anwendbar und z. B. von F. Kohlrausch[3] bei seinem Federgalvanometer (s. w. u.) auch wirklich angewandt worden.

4. Flüssigkeitsdämpfung. Sie ist der vorigen ähnlich, wirkt aber naturgemäß noch kräftiger. Mit der Achse der Drehung wird ein Flügelapparat verbunden, dessen Flügel, an dünnen und von der Flüssigkeit gut benetzten Stielen sitzend, in eine Flüssigkeit, z. B. Öl, Petroleum oder Glyzerin tauchen. Oder man bringt nach dem Vorschlage Frölichs[4] an der Drehungsachse einen hohlen, innen paraffinierten, mit Wasser gefüllten und dann zugelöteten Ring an — ein Verfahren, das weniger stark, aber regelmäßiger und mit der Zeit unveränderlich wirkt.[5]

5. Elektrische Dämpfung. Man umgibt die Magnetnadel, und zwar so innig, als es die sonstige Konstruktion des Galvanometers zuläßt, mit einer Kupfermasse (Hohlzylinder, Hohlkugel, Hohlkasten u. s. w.); in ihr werden dann Ströme induziert, und diese wirken hemmend auf die Schwingungen der Nadel. Der Dämpfer muß von möglichst reinem Kupfer und darf namentlich nicht eisenhaltig sein, da sonst störende magnetische Wirkungen eintreten; die Nadel muß, damit die Dämpfung kräftig ausfalle, von starkem Magnetismus und kleinem Trägheitsmoment sein (Kreisspiegel, Glockenmagnet u. s. w.). Übrigens wirken auch die Rollen des Galvanometers selbst dämpfend, und man kann diese ihre Wirkung erhöhen, wenn man den Draht auf kupfernen Zylindern aufwindet.

---

[1] A. Toepler, Pogg. Ann. **149.** 416. 1873. — [2] A. v. Ettingshausen, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **1.** 161. 1880. — [3] F. Kohlrausch, Wied. Ann. **15.** 556. 1882. — [4] O. Frölich, El. Ztschr. 1886. p. 195. — [5] Vgl. auch Siemens & Halske, El. Ztschr. **15.** 210. 1894. P. Pettinelli, Nuov. Cim. (4) **3.** 117. 1896.

Die Gleichung gedämpfter Bewegung um eine Achse ist

$$K\frac{d^2x}{dt^2} + cf(x) + c_1\left(\frac{dx}{dt}\right)^m = 0 \quad ,$$

wo K das Trägheitsmoment, $cf(x)$ das Moment der bewegenden, c_1 das der dämpfenden Kräfte, letzteres für die Einheit der Winkelgeschwindigkeit ist. Nimmt man $f(x) = x$, $m = 1$, also die Dämpfung der Geschwindigkeit proportional, und setzt man ~~$c/K = 2\varepsilon$, $c_1/K = n^2$~~, so wird

(15) $\frac{c}{K} = n^2$, $\frac{c_1}{K} = 2\varepsilon$ $$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\varepsilon\frac{dx}{dt} + n^2x = 0 \quad .$$

Das Integral dieser Gleichung ist

$$x = Ae^{\alpha t} + Be^{\beta t} \quad ,$$

wo α und β die beiden Wurzeln der Gleichung

$$u^2 + 2u\varepsilon + n^2 = 0$$

sind.

Da nun die Bewegung den Charakter von Schwingungen behalten soll, müssen die Wurzeln ~~reell~~, also $\varepsilon^2 - n^2$ negativ, $n^2 - \varepsilon^2 = \gamma^2$ positiv sein, ferner läßt sich der Anfangspunkt der Zeit passend wählen, und man erhält für Winkel x, Winkelgeschwindigkeit $dx/dt = \omega$, und ihre Anfangswerte x_0 und ω_0:

$$x = Ae^{-\varepsilon t}\sin\gamma t \quad , \qquad x_0 = 0$$

$$\omega = Ae^{-\varepsilon t}(\gamma\cos\gamma t - \varepsilon\sin\gamma t) \quad , \qquad \omega_0 = A\gamma \quad .$$

Die Schwingungsdauer τ wird, wie man sofort findet, gleich π/γ, also größer als ihr Wert T ohne Dämpfung und zwar ist

$$\tau : T = n : \gamma = n : \sqrt{n^2 - \varepsilon^2} \quad ,$$

ferner wird die Elongation nach einer Seite

$$s = A\frac{\gamma}{n}e^{-\varepsilon t} = \frac{\omega_0}{n}e^{-\varepsilon t} \quad ,$$

das logarithmische Dekrement [$\lambda = \log(s_1 + s_2) - \log(s_2 + s_3)$ u. s. w.]

$$\lambda = \varepsilon\tau \quad .$$

Schließlich kann man alle für die Bewegung charakteristischen Größen durch die experimentell sich ergebenden Größen τ, λ, s_1 ausdrücken und erhält:

$$(16)\left\{\begin{aligned} &\gamma = \frac{\pi}{\tau} \quad , \qquad \varepsilon = \frac{\lambda}{\tau} \quad , \qquad n = \sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}} \quad , \qquad T = \frac{\tau}{\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}} \quad , \\ &\omega_0 = s_1\frac{\pi}{\tau}\sqrt{1 + \frac{\lambda^2}{\pi^2}}\,e^{\frac{\lambda}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\frac{\pi}{\lambda}} = \frac{\pi}{\tau}\left(s_1 + \frac{s_3 - s_1}{4}\right) \quad , \end{aligned}\right.$$

letzteres angenähert für mäßige Dämpfung[1]. Es ist zu beachten, daß λ auf natürliche Logarithmen bezogen ist, auf praktische also erst umgerechnet werden muß.

---

[1] In bezug auf die successive Entwickelung der Theorie der Dämpfung sind insbesondere zu nennen: K. F. GAUSS, Res. d. magn. Ver. 1837. p. 58. E. DU BOIS-REYMOND, Berl. Mon.-Ber. 1869. p. 807. 1870. p. 537. CHWOLSON, Mém. de St. Pét. **27.** Nr. 14 u. 28. Nr. 3. 1880—81. E. DORN, WIED. Ann. **35.** 189. 1888. Endlich aus neuester Zeit: SALOMON, Phil. Mag. (5) **49.** 559. 1900; daselbst auch eine Vergleichung verschiedener Galvanometertypen hinsichtlich ihrer Dämpfung.

Tabellen für die Dämpfung findet man u. a. in den Büchern von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER.

Aperiodische Bewegung. Wenn in obiger Lösung die Größe $\varepsilon^2 - n^2$ positiv ist, was bei starker Dämpfung eintreten kann, so hört die Bewegung auf, periodisch zu sein, sie wird exponentiellen Charakters, die aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkte Magnetnadel kehrt mit abnehmender Geschwindigkeit und — theoretisch — nach unendlich langer Zeit in dieselbe zurück. Die Theorie und Praxis dieser für die galvanometrische Beobachtung offenbar in vielen Fällen sehr geeigneten Erscheinung ist namentlich von DU BOIS-REYMOND[1] eingehend studiert worden. Setzt man diesmal $\gamma^2 = \varepsilon^2 - n^2$, und $t = 0$ für eine Ablenkung x_0, so wird

(17) $$x = \frac{x_0}{2\gamma} e^{-\varepsilon t}[(\varepsilon + \gamma)e^{\gamma t} - (\varepsilon - \gamma)e^{-\gamma t}] \quad .$$

Man kann auch, statt von einer anfänglichen Ablenkung, von einer anfänglichen Geschwindigkeit ω_0 ausgehen (dafür aber jetzt $x_0 = 0$ setzen); dann wird

$$x = \frac{\omega_0}{2\gamma} e^{-\varepsilon t}(e^{\gamma t} - e^{-\gamma t}) \quad .$$

Endlich kann man auch beide Annahmen vereinigen, immer bleibt die Bewegung aperiodisch (im dritten Falle unter Umständen mit zwei Umkehrpunkten); eine Schwingungsdauer gibt es nicht, die einzige charakteristische Zeit ist im zweiten Falle die, welche vergeht, bis die größte Ablenkung erreicht ist:

$$t_1 = \frac{1}{2\gamma} \log \frac{\varepsilon + \gamma}{\varepsilon - \gamma} \quad .$$

Interessant ist noch der Grenzfall $\varepsilon = n$, wo also die Aperiodizität eben beginnt; es ist dann in beiden Fällen

$$x = x_0(1 + \varepsilon t)e^{-\varepsilon t} \quad \text{bezw.} \quad \begin{cases} x = \omega_0 t e^{-\varepsilon t} \\ t_1 = \dfrac{1}{\varepsilon} \quad , \quad x_1 = \dfrac{\omega_0^2}{e\,\varepsilon} \end{cases} .$$

Aichung und Graduierung der Galvanometer.

Um mit einem Galvanometer absolute Messungen ausführen zu können, muß man seinen Reduktionsfaktor R (p. 259) bezw. die Galvanometerkonstante c kennen; die Definition dieser Begriffe muß hier weiter gefaßt werden, als bei der Tangentenbussole, weil hier nicht gerade i mit $\operatorname{tg}\varphi$, sondern event. mit einer anderen einfachen Funktion $f(\varphi)$ annähernd proportional ist; es ist dann

(18) $$R = \frac{i}{f(\varphi)} \quad , \quad c = \frac{Hf(\varphi)}{i} = \frac{H}{R} \quad ;$$

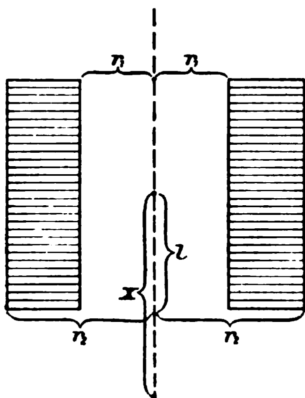
in Wahrheit wird $f(\varphi)$ nur annähernd die Beziehung zwischen i und φ darstellen, R und c sind daher, besonders für größere Ausschläge, keine Konstanten, sondern Funktionen von φ; letztere heißt in diesem Sinne auch Galvanometerfunktion.

Hiernach ist es klar, daß man ein Galvanometer erstens aichen, d. h. den einem Ausschlage entsprechenden Strom ermitteln und zweitens graduieren, d. h. jene Aichung auf die ganze Skala ausdehnen muß; die Graduierung ist, relativ genommen, natürlich auch für relative Messungen erforderlich.

[1] E. DU BOIS-REYMOND, Berl. Mon.-Ber. 1869. p. 806 u. 1873. p. 748. — [2] Über den Einfluß von Eisen im Dämpfer auf das Verhalten der Nadel s. u. a. CHRISTIANI, Verh. Berl. phys. Ges. 1882. p. 1. Über die Beziehung der aperiodischen Dämpfung zur Empfindlichkeit s. E. RIECKE, Gött. Nachr. 30. 1884.

Zur Aichung eines Galvanometers dient entweder die Rechnung oder die Beobachtung. Die Rechnung läuft auf die Ermittelung der Galvanometerkonstante hinaus, und es sei daher zunächst hierüber das wichtigste gesagt.

Galvanometerkonstante, Rollenform, günstigste Wirkung. — Die Galvanometerkonstante läßt sich nach dem gesagten (vgl. auch p. 259) definieren als das vom Strome 1 auf eine Magnetnadel vom Moment 1 in Meridianstellung ausgeübte Drehungsmoment; sie hängt vom Polabstande der Nadel, für eine und dieselbe Nadel aber von der Form der Drahtrollen ab. Für einfache Fälle läßt sie sich berechnen, und es spielt dabei, wie schon die Formel (3) für die Konstante c einer einzigen Kreiswindung lehrt, die Windungsfläche (dort $2\pi a^2$), d. h. die Summe der von allen Windungen, jede einzeln genommen, eingeschlossenen Flächen, die Hauptrolle. Diese Windungsfläche selbst ist mechanisch sehr mühselig und nicht sonderlich genau auszumessen, und es werden daher zu ihrer Bestimmung neuerdings vorwiegend galvanische Methoden angewandt, womit natürlich auch die Aichung, unsere Aufgabe, experimentellen Charakters wird.



Figur 75.

Auf die Formeln für die Galvanometerkonstante kann hier nicht allgemein eingegangen werden; es sei dieserhalb auf den Artikel „Elektromagnetismus“, sowie auf HEYDWEILLERS Hilfsbuch[1] verwiesen; in letzterem sind auch die Methoden zur Bestimmung der Windungsfläche zusammengestellt.[2] Hier kann nur ein besonders wichtiger Fall, an den sich interessante Prinzipienfragen anknüpfen, erwähnt werden.

Es ist dies der Fall einer Rolle, deren Drahtraum von zwei koachsialen Zylinderflächen von verschiedenem Radius, aber gleicher Länge eingeschlossen wird, also einen zweifachen rechteckigen Achsenschnitt hat (Figur 75). Der innere Radius sei r_1, der äußere r_2, die Länge $2l$, n die auf die Längeneinheit der Achse kommende Zahl der Windungen, N die Gesamtzahl der Windungen, dann ist für einen Punkt der Achse, der aber vom mittelsten Punkte derselben um x absteht, die Galvanometerkonstante

$$(19) \qquad c = 2\pi n^2 \left[(x+l)\log\frac{r_2+\sqrt{r_2^2+(x+l)^2}}{r_1+\sqrt{r_1^2+(x+l)^2}} - (x-l)\log\frac{r_2+\sqrt{r_2^2+(x-l)^2}}{r_1+\sqrt{r_1^2+(x-l)^2}} \right]$$

und speziell im Mittelpunkte

$$c_0 = N\frac{2\pi}{r} \quad ,$$

wo zur Abkürzung

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2d}\log\frac{r_2+\sqrt{r_2^2+l^2}}{r_1+\sqrt{r_1^2+l^2}}$$

gesetzt ist und hierin wiederum $2d = r_2 - r_1$ die Dicke des Drahtraumes bedeutet. Vergleicht man dieses Resultat mit der Gleichung (5) und den im Anschluss an diese gemachten Bemerkungen, so sieht man, daß die Rolle so wirkt, wie N einfache Drahtringe im Mittelpunkt der Kreisfläche, wenn deren Radius den Wert r hat. Dieser Wert heißt der reduzierte Radius der Rolle oder auch

[1] A. HEYDWEILLER, Hilfsbuch f. d. Ausführung elektrischer Messungen. Leipzig 1892. Kap. 1 u. 2. — [2] Ebenda. Kap. 5. Vgl. ferner F. HIMSTEDT, WIED. Ann. **49.** 583. 1893. A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **50.** 571. 1893.

der Radius der Windung von mittlerer Wirkung; mit dem arithmetischen Mittelwerte r_0 der beiden Radien r_1 und r_2 stimmt er nicht überein, es ist vielmehr annähernd

$$r = r_0 \left[1 + \frac{1}{r_0^2}\left(\frac{l^2}{2} - \frac{d^2}{3}\right)\right] \quad .$$

Baut man hiernach unter Benutzung einer bestimmten Drahtlänge L verschiedene Rollen von rechteckigem Achsenschnitt, so erhält man verschiedene Werte von c, also auch verschieden kräftige Wirkungen, und es entsteht somit die Frage, für welche der Rollen diese Wirkung ein Maximum wird, wobei man noch eine der drei Größen $r_1\, r_2\, l$, am besten r_1 als gegeben betrachten kann, sodaß man dann auch fragen kann, in welcher Länge man eine gegebene Röhre bewickeln und wieviel Schichten man übereinander wickeln müsse, um mit der Drahtlänge L im Mittelpunkt des inneren Hohlraumes die größte Wirkung zu erzielen. Die Antwort liegt in den Gleichungen

$$\log \frac{r_2 + \sqrt{r_2^2 + l^2}}{r_1 + \sqrt{r_1^2 + l^2}} = \frac{3\, r_2^2 - r_1^2}{2\, r_2 \sqrt{r_2^2 + l^2}} - \frac{r_1}{\sqrt{r_1^2 + l^2}}$$

$$2\pi a^2 l (r_2^2 - r_1^2) = L \quad ;$$

das Achsenschnitt-Rechteck hat also nicht eine bestimmte Form, sondern diese richtet sich ganz nach dem Verhältnis der beiden gegebenen Größen r_1 und L. Allgemeiner ist die Frage, welche Form der Achsenschnitt, wenn die rechteckige nicht vorgeschrieben ist, haben müsse, damit, bei gleichem Flächeninhalt desselben, die Wirkung die günstigste sei; die Beantwortung erhält man durch die Erwägung, daß es diejenige Form sein wird, bei welcher die Wirkung aller an der Oberfläche liegenden Windungen die gleiche ist, da doch sonst eine Verlegung einiger von ihnen an eine andere Stelle angezeigt wäre; als Form ergibt sich die Kurve mit der Gleichung

$$\varrho^2 = a^2 \sin \vartheta \quad ,$$

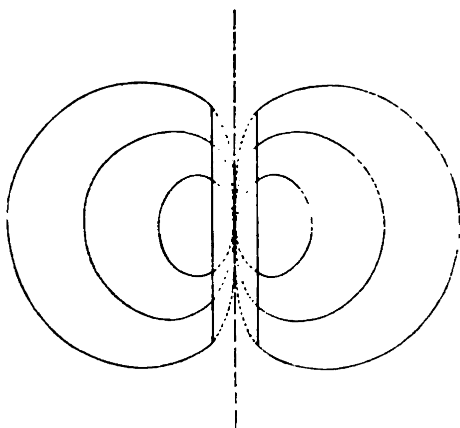
wo ϱ der Radiusvektor vom Mittelpunkt, ϑ sein Winkel mit der Achse ist; die Kurve gleicht einem nach dem Hohlraum zu plattgedrückten Kreise, von der eingeschlossenen Fläche entfällt der größere Teil auf den Drahtraum, der kleinere Teil auf den inneren Hohlraum, je nach dem Werte der Konstanten a erhält die Rolle eine andere Größe (Figur 76). Endlich kann man die Aufgabe noch in der Richtung verallgemeinern, daß man den Draht von variabler Dicke nimmt. Eine ganz andere Frage ist die, wie die Rollen beschaffen sein müssen, um bei gegebener elektromotorischer Kraft e und äußerem Widerstande w die größte Wirkung zu erzielen, und zwar bei bestimmten Dimensionen des Drahtraumes; es handelt sich dabei einerseits um die Rollenform, andererseits um Länge und Dicke des Drahtes. Für nackten Draht oder wenn in den zu vergleichenden Fällen die Dicken der Umhüllung den Drahtdicken proportional sind, so ergibt sich der allgemeine Satz, daß, unabhängig von der Rollenform, der Rollenwiderstand gleich dem äußeren Widerstande sein muß. Ist jene Bedingung nicht erfüllt, so muß der Rollenwiderstand zum äußeren Widerstande sich verhalten wie die Dicke des nackten zur Dicke des besponnenen Drahtes. Nach diesen Regeln kann man in jedem Falle Länge und Dicke des Drahtes finden, mit dem man eine Rolle zu bewickeln hat. Diese Andeutungen müssen hier genügen, es sei im übrigen auf die Untersuchungen von W. WEBER[1], SCHWENDLER[2], H. WEBER[3],

---

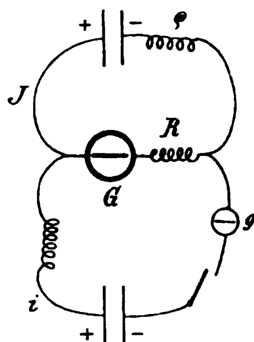
[1] W. WEBER, Abh. Gött. Ges. **10.** 26. 1862. — [2] SCHWENDLER, Phil. Mag. (4) **31.** 364 u. **32.** 29. 1866; POGG. Ann. **130.** 574. — [3] H. WEBER, POGG. Ann. **137.** 121. 1869; **154.** 239. 1875; **157.** 555. 1876.

AYRTON und PERRY[1] und DU MONCEL[2], sowie auf die graphischen Darstellungen von EDELMANN[3] verwiesen.

Experimentelle Aichung. Auch hierüber müssen wir uns ganz kurz fassen. Zur Aichung dient die Zusammenstellung des betreffenden Apparates mit einem schon geaichten, sogen. Normal-Instrument, z. B. mit einem Voltameter (s. u.) oder einer Tangentenbussole absoluten Charakters; man benutzt eine geeignete Stromquelle und schickt denselben Strom entweder hintereinander oder in paralleler Schaltung durch beide Apparate, in letzterem Falle muß man natürlich das Widerstandsverhältnis der beiden Zweige kennen und berücksichtigen; empfindlichen Instrumenten wird man dabei, unter Benutzung einer starken Stromquelle, einen großen Widerstand hinzufügen müssen, um in der Tangentenbussole eine ausreichende Ablenkung, bezw. im Voltameter eine ausreichende Niederschlagsmenge zu bekommen. — Von den speziellen, hierher gehörigen Methoden ist sehr bequem die von F. KOHLRAUSCH[4], bei der man das zu prüfende Galvanometer in den Ring einer rechnerisch geaichten Tangentenbussole konzentrisch ein-



Figur 76.



Figur 77.

setzt und den Strom derart zwischen ihnen teilt, daß bei entgegengesetztem Durchfluß der Ausschlag nahezu null, nämlich nur gleich φ_0 wird, während er bei der Bussole allein φ' ist; ist dann $\varkappa = i'/i$ das Stromverhältnis (also das reziproke Widerstandsverhältnis), so ist das Verhältnis der Galvanometerkonstanten

$$\frac{c}{c'} = \varkappa\left(1 + \frac{\varphi_0}{\varphi'}\right) \quad ,$$

also, wenn es gelingt $\varphi_0 = 0$ zu machen, einfach gleich $\varkappa$. — Oder man bringt die beiden zu vergleichenden Instrumente in die Zweige 1 und 2 einer Brücke und wählt $w_3 : w_4$ so, daß das Brückengalvanoskop stromlos wird.

Unter Umständen ebenso genau ist die Aichung durch ein Normalelement mit bekanntem Widerstande der Gesamtschließung. Besondere Anordnungen hierfür haben Lord RAYLEIGH[5], FEUSSNER[6], KÖPSEL[7] u. a. vorgeschlagen[8].

Die Graduierung ist im Prinzip nichts anderes als wiederholte Aichung; es haben sich aber auch für sie besondere Anordnungen als brauchbar erwiesen.

[1] AYRTON u. PERRY, Journ. Soc. tel. Eng. **7.** 297. 1878. — [2] DU MONCEL, C. R. **77.** 368. 1873; **85.** 377. 1877. — [3] M. TH. EDELMANN, Rep. de Phys. **16.** 670. 1880. — [4] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **35.** 700. 1888. — [5] Lord RAYLEIGH, Proc. Cambr. Soc. **5.** 1883. — [6] K. FEUSSNER, El. Ztschr. **11.** 242. 1890. — [7] KÖPSEL, Verh. phys. Ges. **9.** 53. 1890. — [8] Vgl. ferner die Methode zur Bestimmung der Galv.-Konstante von WASSMUTH u. SCHILLING, Wien. Ber. (2) **19.** 1887.

So kann man entweder mit fortgesetzt gesteigerter Zahl der Elemente oder mit fortgesetzt abnehmendem Widerstande operieren, im letzteren Falle wird man mit Vorteil einen gut kalibrierten Draht mit Schleifkontakt verwenden.[1] Ferner kann man das Instrument, wenn es nicht schon ohne weiteres auch als Sinusbussole zu verwenden ist, auf einen drehbaren Teilkreis setzen und für verschiedene Einstellungen die Ausschläge durch einen und denselben Strom ermitteln oder, was ziemlich auf dasselbe hinausläuft, die Wirkung desselben Stromes nach der Ablenkungs- und nach der Sinusmethode messen und dies Verfahren für verschiedene Stromstärken wiederholen.[2] Endlich gehört auch hier eine Reihe von Methoden dem Typus des Kompensationsverfahrens an, wobei man zwar auch ein Hilfsinstrument benutzt, mit diesem aber nicht Ströme mißt, sondern nur Stromlosigkeit konstatiert und hieraus sowie aus bekannten Widerständen die Stromstärke ableitet. Insbesondere sei auf die Methode von GROTRIAN[3] hingewiesen, welche durch Figur 77 erläutert wird; man macht $R = r$, sodaß $i = 0$, also g stromlos wird, wählt alsdann ϱ so, daß der Strom in dem zu graduierenden Instrument G den Wert I_0 erhält, für welchen es bereits geaicht ist, und macht nun $R = r_1$, sodaß wiederum $i = 0$ ist; es ist dann (w übriger Widerstand)

$$I_1 = I_0 \frac{w + r_0}{w + r_1} \quad ;$$

dieser absolute Zahlenwert I_1 entspricht also dem beobachteten Ausschlage α_1, und so findet man durch Änderung von R der Reihe nach beliebig viele Wertepaare der α und I. — Andere ähnliche Methoden rühren von HOCKIN[4] her.[5]

Empfindlichkeit.[6] Von besonderen Fällen abgesehen, in denen es sich mehr um Handlichkeit, Bequemlichkeit, Stabilität u. s. w. handelt, ist die Empfindlichkeit eines Galvanometers seine wichtigste Eigenschaft. Bei der Tangentenbussole ist hierüber schon einiges gesagt (p. 259f.) und zwischen absoluter und relativer Empfindlichkeit unterschieden; hier, wo es sich fast immer nur um kleine Winkel handelt, kommt nur die erstere, also die Formel (7) in Betracht und in ihr kann überdies $\cos^2\varphi = 1$, also mit Rücksicht auf Gleichung (1) einfach

$$E = \frac{\varphi}{i}$$

gesetzt werden; man hätte auch von vorn herein E aus Gleichung (1) in dieser Weise definieren können. Man gibt häufig (wenn auch noch nicht allgemein) E in Skalenteilen sc bei 2000 Sklalenteilen Abstand zwischen Skale und Spiegel und für i in Mikroampère (milliontel Ampère) an; es ist dann $1\,\text{sc} = 0{\cdot}860'$.

Für E läßt sich leicht eine allgemeine Formel aufstellen, welche seine Abhängigkeit von den Eigenschaften des Galvanometers zeigt. Ist nämlich H_0 die vom Erdmagnetismus, h die von den festen Richtungsmagneten herrührende Kraft und δ der Winkel zwischen beiden, also die resultierende Kraft

$$H = \sqrt{H_0^2 + h^2 - 2 H_0 h \cos\delta}$$

---

[1] Vgl. u. a. PETRINA, POGG. Ann. **57.** 111. 1842. GRASSI, Rend. Acc. Nap. (2) **1.** 101. 1887. Ähnlich die Methode von BOCCALI, El. Ztschr. **11.** 212. 1890 u. **12.** 51. 1891, bei der aber die Kalibrierung des Drahtes unnötig gemacht ist. — [2] Vgl. z. B. A. BÖTTCHER, Zentralbl. f. El. **12.** 112. 1889; aus $R \sin x = E/w$ und $R \sin y = E/(w + l)$, wo x und y die Zurückdrehungen sind, findet man, wenn E, w, l bekannt, den Reduktionsfaktor. — [3] O. GROTRIAN, WIED. Ann. **31.** 624. 1887. — [4] HOCKIN, vgl. E. MASCART u. J. JOUBERT, Elektrizität u. Magnetismus **2.** 244. — [5] Über die Graduierung bezw. die Abweichung von der Proportionalität zwischen i und φ vgl. auch BOCCALI, Ber. El. Versuchs-Station München 1890. — [6] Näheres über Empfindlichkeit und andere Galvanometerfragen (Aufstellung, Auswahl u. s. w.) findet man u. a. bei: AYRTON, MATHER u. SUMPNER, Phil. Mag. (5) **30.** 58. 1890. PAULI, Gött. Inaug.-Diss. 1893. ARMAGNAC, Écl. él. **8.** 555. 1896. DES COUDRES, Ztschr. f. Elektrochemie **3.** 417. 441. 465. 489. 513. 1897; als klare Übersicht besonders zu empfehlen. — AYRTON u. MATHER, Phil. Mag. (5) **46.** 349. 1898.

(vgl. oben p. 272), ist ferner M das Moment des ganzen Magnetsystems, m das Moment der vom Strome beeinflußten Teile desselben, ist endlich c die galvanometrische Konstante (p. 259), so ist

$$E = 4000 \frac{m}{M} \frac{c}{H} \quad ,$$

und hierin hängt m/M nur vom beweglichen Magnetsystem, H nur von Erdmagnetismus und festen Magneten, c nur von den Spulen ab.

Für einen einzigen schwingenden Magneten ist $m = M$, der ganze Faktor fällt weg und kann zur Empfindlichkeit direkt nichts beitragen; immerhin muß man, wegen des indirekten Trägheitseinflusses, den Magnet recht kurz machen und dafür lieber durch ein ganzes Magazin (s. w. u.) ersetzen. Bei astatischem Nadelpaar ist (Θ der kleine Winkel zwischen beiden Nadeln):

$$M = \sqrt{M_1^2 + M_2^2 - 2 M_1 M_2 \cos\Theta} \quad ,$$

dagegen (wenn beide Nadeln umströmt sind):

$$m = M_1 + M_2 \quad ,$$

und folglich angenähert

$$\frac{m}{M} = \frac{M_1 + M_2}{\sqrt{(M_1 - M_2)^2 + M_1 M_2 \sin^2\Theta}} \quad ;$$

man muß also M_1 und M_2 groß, nahezu gleich und möglichst parallel machen: $M_1 = M_2$ ist erfüllt, wenn Querstellung eintritt, bei gutem Stahl und guter Magnetisierung bleibt die Gleichheit lange bestehen; für Θ ergibt sich ein Anhalt aus den Schwingungsdauern T_+ bei gleichgerichteten und T_- bei astatischen Nadeln:

$$\cos\Theta = 1 - 2\left(\frac{T_+}{T_-}\right)^4 .$$

Kürze der Nadel ist hier ganz besonders wichtig; Verkürzung von 4 mm auf 2 und 1½ mm erhöht nach PASCHEN die Empfindlichkeit auf das drei- und sechsfache.

In bezug auf die Richtmagnete und die Rollenform ist dem schon oben gesagten nicht viel hinzuzufügen; natürlich ist es für c gut, wenn man die Spulen dicht um die Pole legt bezw. letztere in erstere hineinziehen läßt.

Eine Tabelle der Empfindlichkeiten verschiedener Galvanometer für eine Schwingungsdauer von 10 sec. findet man u. a. bei DES COUDRES (a. a. O.); sie ist selbst für einen und denselben Typus je nach der speziellen Ausführung sehr verschieden und geht von etwa 20 bis zu 48000 (DU BOIS und RUBENS) hinauf. In gewisser Hinsicht noch charakteristischer als E ist übrigens die sogen. normale Empfindlichkeit $E/\sqrt{w}$, wo w der Widerstand des Instrumentes ist; sie ist am größten bei dem SIEMENSschen Zweiglockeninstrument (17000) und bei dem PASCHENschen Galvanometer (30000).

Nimmt man als erreichtes Maximum für E den Wert 50000 und erwägt, daß man 0·1 sc. noch gut schätzen kann, so sieht man, daß man einen Strom von $2 \cdot 10^{-12}$ Ampère noch nachweisen kann, d. h. einen Strom, der erst im Laufe von 15000 Jahren 1 mg Silber abscheiden würde.

Verschiedene Beobachtungsmethoden.

Es können hier nur die wichtigsten, und auch diese nur in aller Kürze aufgeführt werden:

1. Ablenkungsmethode. Die gewöhnlich bei Tangentenbussolen und

Galvanometern benutzte Methode, eventuell, wenn die Dämpfung zu klein ist, unter Berechnung der abgelenkten Lage aus einigen Umkehrpunkten.

2. Torsionsmethode. Schon oben bei der Sinusbussole dargelegt.

3. Schwingungsmethode. Die Windungsebene wird senkrecht gegen die Nadelrichtung gestellt, und man beobachtet die Schwingungsdauer für kleine Ablenkungen einmal ohne Strom n_0, sodann mit Strom n; alsdann ist

$$i = \frac{H}{c} \frac{n^2 - n_0^2}{n_0^2} \quad . \tag{20}$$

4. Ausschlagsmethode[1]. Man beobachtet einfach den ersten Ausschlag α_1 und braucht, wenn die Dämpfung, d. h. das logarithmische Dekrement λ bekannt ist, nicht erst die definitive Ruhelage abzuwarten, da sich die Ablenkung für kleine α_1 durch die Formel

$$\varphi = \frac{\alpha_1}{1 + e^{-\lambda}} \tag{21}$$

ergibt; für den Fall, wo die Dämpfung zu vernachlässigen ist, wird einfach $\varphi = \frac{1}{2}\alpha_1$. Für größere α_1 ist die betreffende Funktion (z. B. tg oder sin) einzusetzen.

5. Multiplikationsmethode. Dient zur Vergrößerung der durch schwache Stöme erzeugten Ablenkungen. Im Augenblicke der Umkehr der Nadel kehrt man auch die Stromrichtung plötzlich um, im Augenblicke der zweiten Umkehr wiederum u. s. w.; ohne Dämpfung würde dabei jeder Ausschlag doppelt so groß wie der vorige ausfallen und die Ausschläge daher unbegrenzt wachsen, infolge der Dämpfung ist jedoch das Verhältnis der Ausschläge statt 2 nur $1 + e^{-\lambda}$, der Grenzwert des Ausschlages, Φ, ist ein endlicher, und man hat:

$$\varphi = \Phi \frac{1 - e^{-\lambda}}{1 + e^{-\lambda}} \quad . \tag{22}$$

Man vergleiche hierzu das Schema der Figur 78*a*. Wegen eines modifizierten Verfahrens vgl. G. WIEDEMANN.[2]

6. Ausschlag- oder ballistische Methode für momentane Ströme. Hält der zu messende Strom garnicht bis zur ersten Umkehr der Nadel an, ist vielmehr seine Zeitdauer im Gegenteil klein gegen die Schwingungsdauer, so gilt natürlich die unter (4) angegebene Formel nicht mehr, man muß dann die der Nadel durch den Stromimpuls erteilte Geschwindigkeit (s. o.) betrachten und erhält für die gesamte entladene Elektrizitätsmenge, d. h. für den sogen. Integralstrom I (die durchschnittliche Stromstärke i ergibt sich durch Division mit der Zeitdauer des Impulses):

$$I = \alpha_1 \frac{H}{c} \frac{\tau}{\pi} e^{(\lambda/\pi) \operatorname{arc\,tg} (\pi/\lambda)} \quad ,$$

wo τ die Schwingungsdauer mit Dämpfung (s. o. p. 276) ist, und speziell für schwache Dämpfung, wenn T die Schwingungsdauer ist,

$$I = \frac{H}{c} \frac{T}{\pi} \alpha_1 \left(1 + \frac{\lambda}{2}\right) \quad , \tag{23}$$

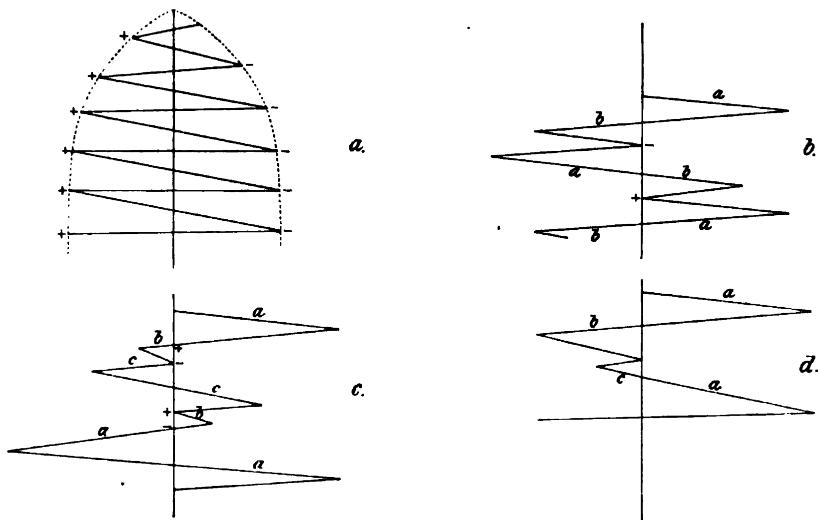
wobei es genügt, λ aus den ersten Ausschlägen zu ermitteln. Es empfiehlt sich sowohl H als λ recht klein zu wählen, die Empfindlichkeit wird dann am größten und die Formel am genauesten. In neuerer Zeit hat man deshalb besondere

[1] W. WEBER, El. Maßbestimmungen **2.** 342. 1852. — [2] G. WIEDEMANN, WIED. Ann. **42.** 233. 1891.

„ballistische“ Galvanometer gebaut bezw. andere mit Einrichtungen zur ballistischen Benutzung versehen.[1]

7. Auch für Momentanströme kann man das Multiplikationsverfahren anwenden, indem man in den Augenblicken, wo die Nadel durch Null geht, den Stromimpuls in dem die Bewegung unterstützenden Sinne wirken läßt; man erhält dann einen Grenzwert des Ausschlages, aus dem man den ersten Ausschlag durch Multiplikation mit $1 - e^{-\lambda}$ und hieraus nach dem obigen I findet.

8. Zurückwerfungsmethode ebenfalls für Stromimpulse[2]. Man läßt die Nadel auf der einen Seite umkehren, durch Null gehen, auf der anderen Seite umkehren und gibt ihr, wenn sie nunmehr wieder durch Null geht, einen dem ursprünglichen entgegengesetzten Stoß, sodaß sie umkehrt und fährt so



Figur 78.

nach dem Schema der Figur 78*b* fort; infolge der Dämpfung tritt ein Grenzzustand ein, aber hier mit zwei abwechselnden Ausschlägen a und b. In diesem Falle ist der erste Ausschlag

$$a_1 = \frac{a^2 + b^2}{\sqrt{a b}} \cdot e^{-\lambda/2}$$

und, wenn man den dem ersten Faktor rechts entsprechenden Winkel α nennt, nach obigem:

$$I = \alpha \frac{H}{c} \frac{\tau}{\pi} e^{-(\lambda/\pi)\operatorname{arc\,tg}(\pi/\lambda)} \quad . \tag{24}$$

Bei schwacher Dämpfung kommt man besser zum Ziele, wenn man eine gemischte Methode[3] anwendet, wie sie durch Figur 78*c* und in dem besonderen Falle großer Dämpfung durch Figur 78*d* angedeutet ist; die Formeln werden dann verwickelter. Die Zurückwerfungsmethode hat vor der Multiplikationsmethode den Vorteil, daß die Ausschläge nicht so stark wachsen, und daß man

---

[1] Über die Fehlerquellen bei dieser Methode, die Aichung der Apparate u. s. w. vgl. u. a. Lord RAYLEIGH, Phil. Trans. 1882. (2) 619. AYRTON u. PERRY, Chem. News **65.** 309. 1892. WILLYOUNG, Lum. él. **47.** 425. 1893. M. WIEN, WIED. Ann. **62.** 702. 1897. BEATTIE. Phil. Mag. (5) **50.** 575. 1900. ROBERTSON, Electrician **46.** 901; **47.** 17. 1901. — [2] W. WEBER, Abh. Gött. Ges. **1.** 349; Res. magn. Ver. 1838. p. 98. — [3] W. WEBER u. ZÖLLNER, Ber. Sächs. Ges. 1880. p. 77.

etwaige Änderungen des Nullpunktes während der Beobachtungen besser kontrollieren kann.

Bei einigen der letztgenannten Methoden wird vorausgesetzt, daß die Stromimpulse genau zur richtigen Zeit ausgeübt werden; da dies nicht streng und nicht immer zu erreichen sein wird, so entsteht die Frage, welche Fehler durch etwaige Verspätungen oder Verfrühungen der Stöße im Resultat auftreten, und man kann in den Kreis der betreffenden Untersuchungen event. auch den Einfluß des Umstandes ziehen, daß die Stöße nicht momentan sind, sondern eine gewisse Zeitdauer haben. Diese, nach einem vorausgegangenen Versuche von CHWOLSON[1], zuerst von DORN[2] streng durchgeführte Berechnung führt zu dem Ergebnisse, daß sowohl beim Multiplikations- als auch beim Zurückwerfungsverfahren der Grenzwert der Ablenkung infolge obiger Fehler zu groß ausfällt, daß aber die betreffende Abweichung meist sehr klein ist und z. B. selbst in dem sehr ungünstigsten Falle $\lambda = 1\cdot5$, $T = 8$, Verspätung $= 0\cdot8$ sec (also die Verspätung ein volles Zehntel der Schwingungsdauer) nur etwa 1 $^0/_0$, gewöhnlich aber nur Bruchteile eines Tausendstel des Wertes ausmacht.

9. Beobachtung inkonstanter Ströme. Obgleich das Galvanometer wesentlich für die Messung konstanter Ströme geeignet ist, so leuchtet doch ein, daß man mit ihm auch Ströme von wechselnder Intensität, also z. B. auch Serien von Entladungen messen kann, wenn nur die Periode der Stromstärke bezw. die Aufeinanderfolge der Stöße entweder so langsam ist, daß man sie einzeln beobachten kann, oder so schnell ist, daß das Instrument sich auf die mittlere Ablenkung einstellt. Die Stromstärke kann dabei auch abwechselnd negative und positive Werte annehmen; wenn aber die äußersten positiven und negativen Werte gleich groß sind oder wenn gleich starke, abwechselnd positive und negative Stäße erfolgen — wie dies bei den Induktionsströmen und den Wechselströmen der Praxis vorkommt — so ist die mittlere Stromstärke offenbar null, und es tritt dann die von POGGENDORFF[3] gefundene und von CHRYSTAL[4] näher studierte, eigentümliche Erscheinung auf, daß die Nadel in der Nullstellung im labilen, bei einer gewissen Ablenkung nach links oder rechts dagegen im stabilen Gleichgewichte ist — eine Erscheinung, die man als doppelsinnige oder bilaterale Ablenkung bezeichnen kann; ist die Stromstärke groß gegenüber dem magnetischen Feld, so beläuft sich die Ablenkung auf volle 90°, anderenfalls ist sie kleiner oder kann sogar ganz wegfallen.

10. Zeitmessung. Da die Beobachtung des Ausschlages α infolge Einwirkung eines kurzdauernden Stromes zur Kenntnis des Integralstromes, also des Produktes aus Stromstärke und Zeitdauer z, die Beobachtung der Ablenkung φ infolge Einwirkung eines dauernden Stromes von gleicher Stärke aber zur Kenntnis der Stromstärke selbst führt, so kann man durch Kombination beider Beobachtungen jene Zeitdauer bestimmen und findet durch Division der Gleichungen (1) und (23), wenn von der Dämpfung abgesehen wird:

$$z = \frac{T}{\pi} \frac{\alpha}{\operatorname{tang} \varphi} .$$

Diese Methode kann man dann schließlich auch für beliebige andere Zeitbestimmungen, insbesondere für sehr kurze Zeiten anwenden, indem man dafür sorgt, daß ein bei Beginn dieser Zeit geschlossener und an ihrem Ende wieder geöffneter Strom durch ein Galvanometer hindurchgeht — ein Gedanke, welcher, zuerst von POUILLET[5] verwirklicht, später zu sehr mannigfaltigen Apparaten ge-

[1] O. CHWOLSON, Bull. de St. Pét. 1881. p. 403. — [2] E. DORN, WIED. Ann. **17.** 654. 1882. — [3] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **45.** 353. 1838. — [4] CHRYSTAL, Phil. Mag. (5) **2.** 401. 1876. — [5] POUILLET, C. R. **4.** 267. 1837; **19.** 1384. 1844.

führt hat und eine Genauigkeit bis zu 0·000001 sec zu erreichen gestattet (siehe auch Band 1).

Registrierapparate. Für zahlreiche wissenschaftliche und praktische Zwecke ist es erwünscht, die Stromstärken selbsttätig aufzeichnen zu lassen. Am einfachsten geschieht dies, indem man das leuchtende Spaltbild eines Projektionsgalvanometers (s. o.) statt auf die Skale, auf das photographische Papier einer rotierenden Trommel fallen läßt, oder indem man mit dem Zeiger eines Galvanometers einen Schreibstift und wiederum eine rotierende Trommel verbindet, oder unter Benutzung der photoelektrischen Wirkung des Selens[1]. Einer der feinsten derartigen, für die Zwecke der Kabeltelegraphie konstruierte Apparat ist der durch erstaunliche Empfindlichkeit ausgezeichnete Heberschreiber (Siphonrekorder) von W. THOMSON[2] (Figur 79); er beruht auf dem Prinzip der beweglichen Drahtrolle mit bifilarer Aufhängung (s. w. u.), die Bewegung wird durch ein verstärkendes Hebelsystem auf einen sehr leichten Glasheber übertragen, aus dessen Spitze die gefärbte Flüssigkeit durch elektrische Kräfte herausgeschleudert und auf einen sich abrollenden Papierstreifen geworfen wird. Auf ähnlichem Prinzip beruht das vorzugsweise zur Messung von Erdströmen bestimmte Instrument von SHIDA[3].



Figur 79.

Andere hierher gehörige Apparate sind das photographierende Galvanometer von HOTCHKISS und MILLS[4], der Oscillograph und der Rheograph von ABRAHAM[5] und das Rheotom von HERMANN[6] (die Wirkungen der rasch verlaufenden Ströme werden, um sie aufzeichnen zu können, künstlich verlangsamt).

Frequenz und Verlauf periodischer Ströme. — Besonders wichtig ist in neuerer Zeit die Bestimmung der Periode periodischer Ströme bezw. ihres reziproken Wertes, der Frequenz, sowie des Stromverlaufes innerhalb jeder einzelnen Periode geworden. Die Methodik dieser Aufgabe muß sich wesentlich nach der Größe der Frequenz richten, d. h. verschieden sein, je nachdem die Frequenz klein (etwa unter 1000), mittel (1000—1 000000) oder groß ist; außerdem ist die Natur des Stromes, seine Stärke, Dämpfung u. s. w. maßgebend für die Wahl des Verfahrens. Am häufigsten benutzt werden, von den eben erwähnten Registriermethoden abgesehen, das POUILLETsche Pendel bezw. das HELMHOLTZsche Doppelkontaktpendel (jeder Versuch gibt einen Punkt der Kurve), der rotierende Spiegel, die Stimmgabel oder das Telephon mit Spiegel, sowie neuerdings elektrostatische und elektrolytische Methoden, jene namentlich von W. KÖNIG (LICHTENBERGsche Figuren), diese von GRÜTZNER ausgebildet; bei den schnellsten Schwingungen versagen alle diese Methoden und man muß zur Ausmessung stehender HERTZscher Wellen greifen.

[1] SAMUEL, Bull. Acc. Belg. (3) **1.** 620. 1881. — [2] Vgl. z. B. E. MASCART u. J. JOUBERT, Elektrizität u. Magnetismus **2.** 227; ausführlicher in den Patentschriften. — [3] SHIDA, Phil. Mag. (5) **22.** 96. 1886. — [4] HOTCHKISS u. MILLS, Phys. Review **3.** 49. 1895. — [5] M. ABRAHAM, C. R. **124.** 758. 1897; Journ. de Phys. (3) **6.** 356. 1897. — [6] HERMANN, Arch. Physiol. **49.** 539. 1891.

An diesen Hinweisen muß es an vorliegender Stelle genügen[1] (vgl. spätere Artikel).

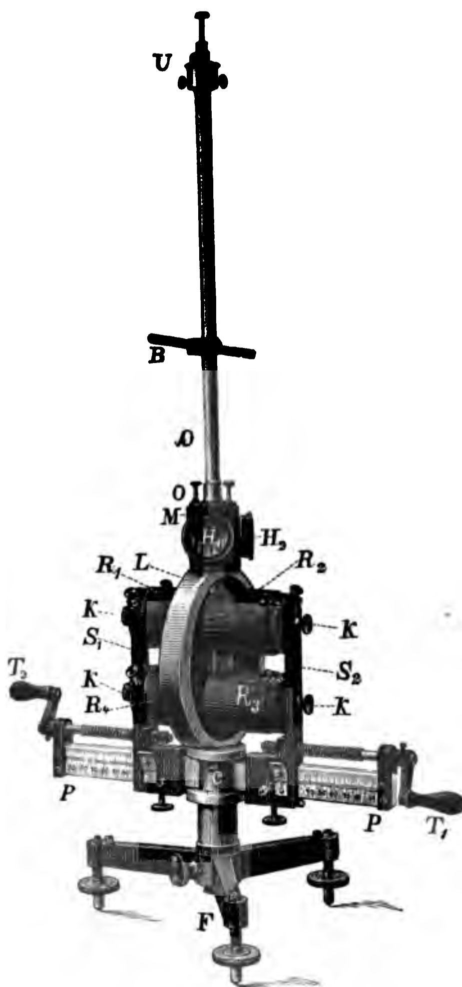
Verschiedene Typen der Galvanometer.

a) Elektromagnetische.

Bei ihnen wird ein beweglicher Magnet durch feste Stromkreise abgelenkt; hierher gehörten früher alle und noch jetzt die meisten Galvanometer; es ist eben leichter, eine Magnetnadel, als eine Stromspule empfindlich und doch leicht drehbar zu machen. Eine Klassifikation ist kaum durchführbar, da sich die einzelnen Typen gleichzeitig in verschiedenen Hinsichten (Form des Magneten und der Rollen, Art der Aufhängung, Astasierung und Dämpfung, Methode der Ablesung u. s. w.) unterscheiden.

Galvanometer von NOBILI.[2] Rechteckiger Drahtrahmen; astatisches, aus zwei 5—6 cm langen Nähnadeln gebildetes System, die eine Nadel in, die andere über den Windungen, letztere mit einem Zeiger unter 90°, der auf einer Kreisteilung spielt; Kopfschraube am oberen Ende des Kokonfadens zum Heben, Senken und Arretieren der Nadeln. Ist die Kreisplatte aus Kupfer, so wirkt sie schwach dämpfend. Glasglocke zum Schutz gegen Luftströmungen. Später von anderen Autoren vielfach modifiziert.

Galvanometer von W. WEBER.[3] Mehrere Formen, teils durch Dimensionen, teils durch die Aufhängung an einem oder zwei Fäden verschieden. Am häufigsten zur Benutzung kommt das Galvanometer mit schwerem Magnet (Hohlzylinder von 10 cm Länge und 15 mm Durchmesser), dicker Kupfermantel, zugleich zur Aufwindung des Drahtes, Spiegelablesung; bei einer anderen Form ist der Spiegel selbst magnetisch, die Kupfermasse hohlkugelförmig, mit einer Öffnung zur Ermöglichung der Spiegelablesung und verschiebbarer Drahtrolle.



Figur 80.

Galvanometer von WIEDEMANN[4] (Schlittenapparat). Stahlspiegel von

---

[1] Zur Literatur: POUILLET, a. a. O. — H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. **1.** 429 u. 531. — O. FRÖLICH, El. Ztschr. **10.** 65. 1889. — W. FEDDERSEN, POGG. Ann. **112—116.** 1861 bis 1862. — R. COLLEY, WIED. Ann. **26.** 432. 1885. — W. KÖNIG, WIED. Ann. **67.** 535. 1899; El. Ztschr. **20.** 415. 1899. — P. GRÜTZNER, DRUDES Ann. **1.** 738. 1900. — [2] L. NOBILI, Mem. ed osserv. **1.** 1. 1826. — [3] W. WEBER, Elektrodynamische Maßbestimmung **1.** 17. 1846; Widerstandsmessung p. 337 u. s. w. — [4] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **89.** 504. 1853; Elektrizität **3.** 289.

20 mm Durchmesser, kurzer Hohlzylinder aus Kupfer (20 mm lang, 40 mm breit), oben aufgeschnitten, um den Spiegel hindurchzulassen. Auf dem Grundbrett auf jeder Seite ein verschiebbares Holzbrett mit der Rolle. Gewöhnlich sind drei Paar Rollen beigegeben, von einigen wenigen, etwa 100 und einigen 1000 Windungen, bezw. einigen hunderteln Ohm, einigen Ohm und 1000 oder mehr Ohm Widerstand, und entsprechender Anwendbarkeit in verschiedenen Fällen (s. w. u.); da man außerdem jedesmal beide oder nur eine der Rollen benutzen sowie ihre Abstände in weiten Grenzen variieren kann, erhält der Apparat einen großen Wirkungsbereich.

Die große Beliebtheit des WIEDEMANNschen Galvanometers hat in neuerer Zeit zahlreiche vervollkommnete Konstruktionen desselben hervorgerufen; eine von ihnen (gebaut von EDELMANN) ist in Figur 80 dargestellt; sie hat ein astatisches, aus zwei kleinen Glockenmagneten bestehendes Nadelpaar und demgemäß vier Rollen; die Empfindlichkeit beträgt bei Benutzung feindrähtiger Rollen ($w = 20\,000\ \Omega$) 1 mm Skalenausschlag in 1 m Abstand bei 2×10^{-10} Ampère.

Ähnliche Apparate sind:

Galvanometer von BRAUN[1] (HARTMANN u. BRAUN, verschiedene Typen).

Kleines Spiegelgalvanometer von UPPENBORN (EDELMANN).

Kleines Spiegelgalvanometer von ZEISSIG (EDELMANN).

Kleines Galvanometer von EDELMANN.[2]

Galvanometer von W. THOMSON (Figur 81). Das drehbare System ist hier schon nahe an die äußerste Grenze der Leichtigkeit gebracht, indem es aus einem Glasspiegel (mikroskopisches Deckgläschen) und einem oder mehreren hinten aufgeklebten, als Nadeln dienenden Stahlstreifen von etwa 0·8 cm Länge besteht und im günstigsten Falle nur $^1/_{20}$ g wiegt; der Kokonfaden ist nur $^1/_2$—1 cm lang, die Schwingungsdauer noch keine Sekunde, die Luftdämpfung durch Einengung des Raumes sehr stark. Der Querschnitt der Drahtwindungen ist kreisförmig, der Achsenschnitt durch die Drahtmasse selbst dasjenige Rechteck, welches die günstigste Wirkung gibt; auch läßt sich ein größerer oder geringerer Teil der Windungen ausschalten. Bei einigen derartigen Apparaten ist sogar die Drahtstärke von Schicht zu Schicht variabel gewählt, wie die strenge Theorie es fordert. Die obere Fortsetzung der Achse trägt einen gekrümmten Kompensationsstab. Bei einer andern Form ist das System selbst astatisch, jede Nadel schwebt in einer Rolle, eine Glimmerplatte besorgt die Dämpfung, ein äußerer Magnet gestattet beliebige Einstellung.

Modifikationen des THOMSONschen Instrumentes sind u. a. die Galvanometer von:

PASCHEN[3] (astatisches Thomsongalvanometer von höchster Empfindlichkeit).

EDELMANN[4] (für Lampen- und Fernrohrablesung sowie für Vorlesungszwecke).

WADSWORTH[5] (sehr empfindlich; Schwingungsdauer 10 sek, 1 mm Ausschlag in 1 m Abstand bei $4 \cdot 10^{-11}$ Ampère).

DU BOIS und RUBENS[6] (äußerlich dem THOMSONschen ganz ähnlich; Rollen verschiebbar, aus 3 bis 4 Lagen mit von innen nach außen zunehmender Dicke zusammengesetzt, Widerstand entweder 20 oder 2000 Ω; das hängende System so verteilt, daß Erschütterungen den geringsten Einfluß haben; schweres, mittleres oder leichtes Magnetsystem, ähnlich wie bei THOMSON angeordnet; gebaut von KEISER u. SCHMIDT).

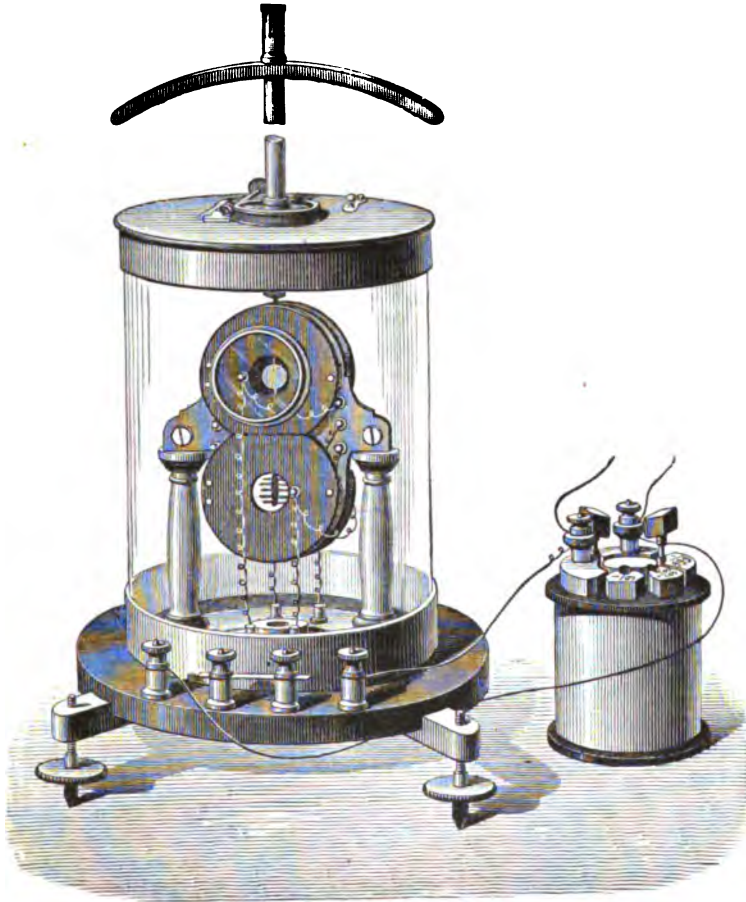
SNOW[7] (äußerst empfindlich).

Galvanometer von SIEMENS. Glockenmagnet, der, diametral der Länge

---

[1] HARTMANN u. F. BRAUN, Zentralbl. f. Elektrotechn. **12.** 181. 1889. — [2] M. TH. EDELMANN, El. Ztschr. **11.** 669. 1890. — [3] F. PASCHEN, Ztschr. f. Instrumentenk. 1893. p. 13. — [4] M. TH. EDELMANN, El. Ztschr. **15.** 139. 1894. — [5] WADSWORTH, Phil. Mag. (5) **38.** 553. 1894. — [6] H. DU BOIS u. H. RUBENS, WIED. Ann. **48.** 236. 1893. — [7] SNOW, WIED. Ann. **47.** 213. 1892.

nach aufgeschlitzt und unten offen, zwei gegenüberliegende Pole hat, sehr stark magnetisch und von geringem Trägheitsmoment ist; dicht umschließende Kupferkugel, infolgedessen aperiodische Einstellung; die Rollen von beiden Seiten dicht über die Kugel schiebbar, daher sehr kräftige Wirkung. Vgl. Figur 82. Eine andere Form ist astatisch, mit zwei Rollen übereinander, in deren jeder ein Glockenmagnet, an der Verbindungsachse zwischen beiden der in beliebiger Richtung einstellbare Spiegel, unter der Grundplatte ein System verstellbarer Magnete.



Figur 81.

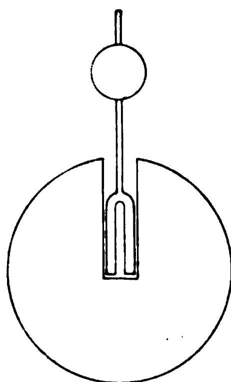
Hierher gehört auch das einfache und sehr verbreitete BEETZsche Vorlesungsgalvanometer von EDELMANN[1]. Ferner ist hier FEUSSNERS[2] Galvanometer mit abnehmbarer Dämpfung zu nennen; das Magnetsystem besteht aus radialen, sich nach außen erweiternden und zugleich an Wandstärke abnehmenden Röhrchen; die Empfindlichkeit ist die sechsfache eines entsprechenden SIEMENSschen.

Galvanometer von SCHORER und L. WEBER[3]. Zwei nebeneinander liegende Rollen, dazwischen ein kupferner Dämpfungszylinder, in dessen Innern ein Glockenmagnet; am Kopfe des letzteren ein Bügel, der zwei gabelförmige, in die Rollen hineinragende Magnete trägt, die gleichnamigen Pole derselben stehen

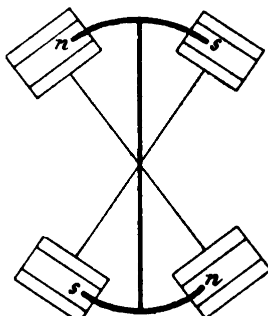
[1] M. TH. EDELMANN, El. Ztschr. **12.** 27. 1891. — [2] K. FEUSSNER, Verh. phys. Ges. **10.** 19. 1891. — [3] L. WEBER, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **10.** 173. 1889.

sich in der einen und andern Rolle gegenüber; alle Magnete zusammen bilden ein fein astatisches System. Sorgfältige Suspension und Zentrierung, drehbarer und fester Spiegel (Winkelspiegelablesung, s. o.), auf dem Grundbrett ein zweites, drehbares, sodaß trotz der Einengung des Schwingungsraumes der Bereich der Anwendbarkeit ein ebenso großer ist, wie die Empfindlichkeit und Bequemlichkeit des Apparats und letzterer auch als Sinusbussole benutzt werden kann. Es sei angeführt, daß bei einem Rollenwiderstand von 1431 Ohm ein Strom von 0·3 Mikroampère noch 1 cm Ausschlag bei 1 m Skalenabstand und gewöhnlicher Spiegelablesung gab, bei der Winkelspiegelmethode aber die Empfindlichkeit noch 100 mal größer war.

Galvanometer von ROSENTHAL.[1] („Mikrogalvanometer".) Der Magnet ist ein kleines vertikales Hufeisen, an den Enden desselben ragen, mit ihm aus einem Stück gearbeitet, quadrantenförmige Stifte horizontal hervor und in die beiden feinen Rollen von entgegengesetzten Seiten hinein; diese Stifte sind die Pole des Magneten. Die Rollen bestehen aus je 200 Windungen feinsten Silberdrahtes, Widerstand 30 Ohm, inneres Lumen 5 mm, infolge aller dieser Umstände sehr kräftige Wirkung, nämlich 0·1 mm Ausschlag auf 2700 mm Skalenabstand schon bei einem Strom von nur $0{\cdot}54 \times 10^{-8}$ Ampère, mit Kompensation und Aperiodizität sogar von nur $0{\cdot}12 \times 10^{-9}$ Ampère. Kupferdämpfer, Spiegelablesung, Gewicht von Magnetund Spiegel 4·3 g.



Figur 82.



Figur 83.

Galvanometer von KOLLERT.[2] (Figur 83.) Dem ebengenannten ähnlich, aber mit vier Rollen, jede von 4000 Windungen sogen. Telephondrahtes, inneres Lumen $3^1/_2$ mm, paarweise auf zwei um die Achse des Instruments drehbaren Armen befestigt, die einen Winkel von 72^0 miteinander bilden. Am Aufhängefaden zunächst ein gerader, horizontaler Stift, an seinen Enden zwei kreisbogenförmige Magnete aus sehr feinem Uhrfederstahl, deren Pole umgekehrt, also astatisch liegen und in die vier Rollen, nicht ganz bis zur Mitte (günstigste Wirkung) hineinragen. Glimmerflügel zur Luftdämpfung, die sehr vollkommen erzielt ist, Spiegelablesung. Ein Strom von $0{\cdot}139 \times 10^{-8}$ Ampère gibt 1 Skalenteil Ausschlag bei 1355 Skalenteilen Abstand, bis zu 5^0 Ablenkungswinkel ist die Stromstärke innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Skalenablenkung proportional.

Galvanometer von MEYERSTEIN.[3] Der Aufhängefaden trägt unter dem Spiegel einen die Rolle hinten umgehenden Bügel, welcher seinerseits über der Rolle den Kompensationsstab, in der Rolle den eigentlichen Magneten in Gestalt eines elliptischen Stahlringes, dessen Form auch das Lumen der behufs Dämpfung auf Kupfer gewickelten Rolle angepaßt ist.

Panzergalvanometer von DU BOIS und RUBENS.[4] Diese Instrumente sind zum Schutze gegen magnetische Störungen von außen her mit eisernen bezw. stählernen Hüllen gepanzert, die, wenn überflüssig, auch abgenommen werden

[1] J. ROSENTHAL, WIED. Ann. **23.** 677. 1884. — [2] KOLLERT, WIED. Ann. **29.** 491. 1886. — [3] MEISSNER u. MEYERSTEIN, POGG. Ann. **114.** 132. 1861. — [4] H. DU BOIS u. H. RUBENS, Ztschr. f. Instrumentenk. **20.** 65. 1900; das. auch die übrige (ältere) Literatur.

können; bei dem großen vierspuligen Instrument haben die Panzer Zylinderform, bei dem kleineren zweispuligen (Figur 84, eine äußere Halbkugel ist abgenommen) Kugelform; außerdem sieht man die inneren und äußeren gekreuzten Astasierungsmagnete; unastatisches oder astatisches, schweres oder leichtes Gehänge, in letzterem Falle (astatisch-leicht) ist die Empfindlichkeit 1 mm bei 1 m Abstand für 10^{-9} Ampère; die äußeren Störungen sind auf einige hundertel reduziert. Die Instrumente werden von SIEMENS & HALSKE gebaut.

Sinusgalvanometer von STEFANINI[1]. Radial gestellte Uhrfedermagnete, im Innern von Windungen nach Art einer HEFNERschen Trommel um die Achse drehbar; wegen der Symmetrie ist die Stromstärke einfach dem Sinus des Ablenkungswinkels proportional.

P. WEISS.[2] Verschiedene Typen; einer davon mit zwei vertikalen Magnetnädelchen mit entgegengesetzten Polen oben und unten; auf die oberen Pole n, s_2 wirkt das obere, auf die unteren s, n_2 das untere Spulenpaar; die Empfindlichkeit ist durch diese Anordnung sehr gesteigert; vgl. oben S. 281.

FRÖHLICH[3], astatisches Galvanometer.

SIEMENS u. HALSKE[4], Spiegelgalvanometer mit Flüssigkeitsdämpfung.

BROCA[5], astatisches Galvanometer (System von vier vertikalen Magnetnadeln, die in der Mitte einen Folgepunkt haben, und zwar zwei einen positiven, zwei einen negativen; drei, zwei oder ein Spulenpaar nach Wahl).[6]



Figur 84.

Differentialgalvanometer. Die Idee hierzu scheint von A. BECQUEREL[7] ausgegangen zu sein. Zwei Ströme werden durch die beiden Rollen des Apparats so geleitet, daß ihre Wirkungen auf die Nadel entgegengesetzte sind (also, wenn die Rollen auf beiden Seiten der Nadel stehen, in gleichem Sinne); sind die Rollen gleich und in gleicher Lage zur Nadel aufgestellt, so kann man hiernach die Gleichheit zweier Ströme sehr genau konstatieren und geringe Ungleichheiten zweier Ströme sehr genau messen; ist der eine dieser Ströme bekannt, so findet man also den andern mit größtmöglicher Annäherung. In diesem Sinne kann

[1] STEFANINI, Nuov. Cim. (3) **26.** 97. 1889; es werden dort auch noch einige andere Typen beschrieben. — [2] P. WEISS, C. R. **120.** 728. 1895. — [3] J. FRÖHLICH, Lum. él. **49.** 79. 1893. — [4] SIEMENS u. HALSKE, El. Ztschr. **15.** 210. 1894. — [5] BROCA, Journ. de Phys. (3) **6.** 67. 1897. — [6] Noch einige weitere Literatur: GOSTYNSKI, C. R. **90.** 1534. 1880 (zwei astatische, unter 45° gegeneinander geneigte Systeme, Stromstärke fast bis zu 90° der Ablenkung proportional). — V. v. LANG, Wien. Ber. (2) **67.** 101. 1873 (hinter den Spiegel geklebte Nähnadel, Astasierung und regulierbare Dämpfung von der Seite). — F. BRAUN, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **4.** 133. 1883. (Verschiebbare Rollen, Glockenmagnet, Astasierungsring [s. oben], regulierbare Dämpfung). — TH. u. A. GRAY, Proc. Roy. Soc. **36.** 287. 1884; Phil. Mag. (5) **22.** 368. 1886 (verschiedene Formen). — WILLSON, WIED. Ann. **26.** 44. 1885 (empfindliches Instrument mit bestimmbarem Reduktionsfaktor). — DUCRETET, C. R. **99.** 605. 1884 (astatische Nadeln in horizontaler Ebene, darunter flaches Drahtgewinde, event. darüber ein zweites). — F. BRAUN, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **8.** 221. 1887 (horizontaler, U-förmiger Magnet, dessen nach unten gebogene Spitzen in Spiralen hineinragen). — GRANQUIST, Lunds Univ. Ars-skrift **28.** 1892 (auf unipolarer Induktion beruhend). — [7] A. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (2) **32.** 1826.

man den Apparat auch als Kompensationsgalvanometer bezeichnen und ihn anderen derartigen Apparaten, z. B. dem Kompensationselektrometer an die Seite stellen. Übrigens kann man, außer den eigens hierzu konstruierten Apparaten, auch einige der gewöhnlichen Galvanometer, wie einleuchtet, durch entsprechende Anordnung der Verbindungen zu Differentialmessungen geeignet machen. Die allgemeine Formel für die Ablenkung ist

$$\operatorname{tang}\varphi = c_1 i_1 - c_2 i_2 \quad ,$$

wo $i_1 i_2$ die beiden Ströme, $c_1 c_2$ die galvanometrischen Konstanten der beiden Rollen sind und die Ablenkung als genügend klein angenommen ist, um die Abweichungen vom Tangentengesetz vernachlässigen zu können. Am besten ist es, nicht nur $c_1 = c_2$, sondern gleichzeitig auch die Widerstände beider Rollen einander gleich zu machen, was sich technisch mit fast völliger Genauigkeit erreichen und nachträglich prüfen läßt, indem man einen und denselben Strom erst hintereinander, dann gleichzeitig durch beide Rollen schickt und zusieht, ob jedesmal die Nadel in ihrer Nullstellung verbleibt. Es genügt aber auch, die Rollen so zu justieren, daß, obgleich weder die galvanometrischen Konstanten, noch die Widerstände gleich sind, doch bei Verzweigung eines Stromes durch beide keine Ablenkung eintritt; man darf dann aber stets nur Parallelschaltung anwenden.[1]

Eine Bussole („Quotientenbussole"), welche nicht die Differenz, sondern das Verhältnis zweier Ströme ergibt — was nicht selten von Wichtigkeit ist — hat JENKIN[2] konstruiert, indem er die beiden auch hier kombinierten Rollen oder Drahtringe nicht parallel, sondern senkrecht zueinander fest miteinander verband, sodaß sie den vertikalen Durchmesser gemeinsam haben. Schwebt die Nadel im gemeinschaftlichen Mittelpunkt und dreht man das System der beiden Rollen, während die Ströme i_1 und i_2 durch sie hindurchgehen, solange, bis die Nadel keine Ablenkung aus dem Meridian aufweist, so ist der Winkel der einen der beiden Rollen mit dem Meridian durch die Gleichung

$$c_1 i_1 \cos\varphi - c_2 i_2 \sin\varphi = 0 \quad ,$$

also

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{c_1 i_1}{c_2 i_2}$$

bestimmt und speziell, wenn die beiden Rollen oder Ringe gleich sind:

$$\operatorname{tang}\varphi = \frac{i_1}{i_2} \quad .$$

Universalgalvanometer von SIEMENS und HALSKE.[3] Dieses schon oben (p. 200) erwähnte und in seinen Hauptteilen durch eine schematische Figur (Figur 48) angedeutete Instrument ist ein gewöhnliches Galvanometer mit astatischer Nadel, Kompensationsstab und Rollen von 10 Quecksilbereinheiten (oder Ohm) Widerstand, das aber mit verschiedenen Nebenteilen zu einem handlichen Ganzen vereinigt und so eingerichtet ist, daß es allen möglichen Zwecken dienen kann, insbesondere auch als Tangenten- oder Sinusbussole. So ist das Ganze drehbar auf der Grundplatte aufgestellt, ein Brückendraht kann mittels eines Platinröllchens in verschiedenen Längen eingeschaltet werden, ebenso sind einige (meist drei oder vier) feste Widerstände von 1—1000 Einheiten vorhanden u. s. w.

[1] Ein eigenartiges Differentialgalvanometer (zwei umeinander geflochtene Drähte, die einen großen Kreis bilden), hat Lord RAYLEIGH angegeben: Rep. Brit. Ass. 1884. p. 634. — Über die Verwendung des Differentialgalvanometers vgl. ferner: LEVY, WIED. Ann. **49**. 196. 1893. — [2] JENKIN, Rep. Brit. Ass. 1867; vgl. auch FERRINI, Rend. Ist. Lomb. (2) **16**. 305. 1883. — [3] SIEMENS, DINGL. pol. Journ. **211**. 263. 1874.

Seine Hauptbestimmungen sind freilich die für Widerstandsmessungen (s. w. u.) und für Vergleichung elektromotorischer Kräfte (s. o. p. 200)[1].

b) Magnetelektrische.

Hier sind im wesentlichen zwei Apparate aufzuführen, einer mit künstlichem Felde, der andere mit dem natürlichen des Erdmagnetismus.

DEPREZ-D'ARSONVAL-Galvanometer. — Während alle bisher genannten Apparate das miteinander gemein hatten, daß feste Stromkreise drehbare Magnetnadeln ablenkten, hat man neuerdings mit gutem Erfolge auch umgekehrt angeordnete Galvanometer gebaut[2], namentlich hat sich das Galvanometer von DERPEZ und D'ARSONVAL[3] für manche Zwecke rasch eingebürgert, ganz besonders da, wo elektromagnetische Apparate durch äußere magnetische Störungen unbrauchbar gemacht werden. In der schematischen Skizze (Figur 85) sieht man den kräftigen Hufeisenmagneten sowie eine eiserne, ebenfalls (am Stativ) feste Röhre in der Mitte, welche, temporär magnetisiert, das magnetische Feld noch verstärkt; der bewegliche Rahmen, um welchen der sehr dünne Stromdraht in vielen Windungen gewickelt ist, hat rechteckige Gestalt und ist nicht nur oben, sondern auch unten an einem dünnen Metallfaden befestigt, sodaß er sich drehen, aber nicht verschieben kann, zugleich dienen die beiden Drähte zur Zuführung des Stromes. An dem oberen Drahte ist entweder ein Aluminiumzeiger befestigt, der auf einer halbkreisförmigen Skala spielt, oder, wie in der Skizze, ein Spiegelchen. Die Einstellung bei Durchleiten eines Stromes erfolgt fast aperiodisch; dagegen macht sich die Reibung und eine etwaige Exzentrizität der Aufhängung stark geltend, wenn man nicht die beiden Schrauben, welche die Spannung der Fäden und die Aufhängung bedingen, gut reguliert; auch muß man wegen der Veränderlichkeit der Wirkung für etwaige absolute Messungen häufigere Kontrolle üben. Fällt die Ebene des Stromleiters ursprünglich in die Meridianebene und findet bei Stromdurchgang Gleichgewicht zwischen den elektromagnetischen und den Torsionskräften bei dem Ablenkungswinkel φ statt, so ist

$$i = \frac{C}{HF} \frac{\varphi}{\cos\varphi} \quad , \tag{25}$$

wo H die Stärke des (in diesem Falle künstlichen) Feldes, C die Torsionskonstante und F die Windungsfläche des Drahtes ist. Die absolute und die relative Empfindlichkeit sind bei diesem Apparate

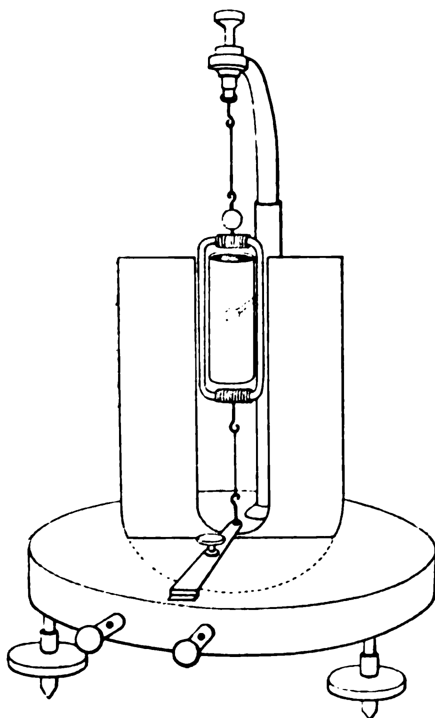
$$E_a = \frac{HF}{C} \frac{\cos\varphi}{1 + \varphi \operatorname{tang}\varphi} \qquad E_r = \frac{\varphi}{1 + \varphi \operatorname{tang}\varphi} \quad ; \tag{26}$$

erstere ist also mit F und H direkt, mit C indirekt proportional und für die kleinsten Ablenkungen am größten, letztere am größten für $\varphi = \cos\varphi$, also etwa für $\varphi = 40^0$. — Man kann die Rolle auch bifilar aufhängen und die beiden Fäden zur Stromzufuhr benutzen, an die Stelle der Torsion tritt dann die Schwere, und die Formeln werden dann denen der Tangentenbussole analog. — Ferner kann man gleichzeitige Beobachtungen an einem Galvanometer mit fester und an einem mit beweglicher Rolle anstellen und für diesen Zweck sogar nach dem Vorschlage von W. THOMSON einen einzigen, beiden Zwecken genügenden Apparat konstruieren. Was man dabei erreicht, ist dies, daß die Bestimmung der Stromstärke ganz unabhängig wird vom Erdmagnetismus; bei der einen Methode steht

[1] Über weitere Universaleinrichtungen vgl. u. a. AYRTON u. MATHER, Electrician **32.** 627. 1894, sowie P. VOLKMANN, El. Ztschr. **22.** 653. 1901. — [2] Das erste derartige Instrument scheint THOMSONS Signalapparat gewesen zu sein, vgl. J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus **2.** 454. — [3] DEPREZ u. D'ARSONVAL, C. R. **94.** 1347. 1882, und in zahlreichen Bänden von Lum. él. von 1883 ab.

nämlich H im Zähler, bei der anderen im Nenner, es ist freilich in den beiden Fällen nicht dieselbe Größe, sondern dort die Stärke des erdmagnetischen (event. zum Teil kompensierten), hier die eines künstlichen Feldes; bestimmt man aber durch Schwingungsversuche das Verhältnis beider, so fällt H aus dem Endresultate heraus.

Das DEPREZ-D'ARSONVAL-Galvanometer ist inzwischen in vielen Hinsichten vervollkommnet worden; eine der neueren Formen, die von SIEMENS & HALSKE[1]



Figur 85.



Figur 86.

gebaut wird, ist in Figur 86 dargestellt, eine andere, von RAPS[2] beschriebene, bei der alle Bedingungen erfüllt sind, um den Ausschlag mit der Stromstärke proportional zu machen, wird von HARTMANN und BRAUN hergestellt, noch andere z. B. von EDELMANN, GANS und GOLDSCHMIDT in Deutschland, CARPENTIER in Frankreich, WESTON in Amerika. Eine sehr lebhafte Diskussion über die für die Empfindlichkeit günstigste Wahl der Magnete, Spulen, Aufhängung u. s. w. hat bisher noch nicht in allen Fragen zur Übereinstimmung geführt; indem darüber auf die Literatur[3] verwiesen wird, sei nur bemerkt, daß die Empfindlichkeit zwar sehr gesteigert worden ist, an die der elektromagnetischen Apparate aber doch nicht heranreicht.

Bifilargalvanometer. Dieses Instrument braucht hier nur kurz erwähnt zu werden, da es weit häufiger, als zur Strommessung, zur Bestimmung der Intensität des Erdmagnetismus benutzt wird (vgl. Art. „Magnetische Messungen“).

---

[1] P. SACK, El. Ztschr. **17.** 587. 1896. — [2] RAPS, El. Ztschr. **17.** 264. 1896. — [3] M. TH. EDELMANN, El. Ztschr. **12.** 202. 1891. — MATHER, Phil. Mag. (5) **29.** 434. 1890. — SULLIVAN, El. Ztschr. **16.** 282. 1895. — CLASSEN, El. Ztschr. **16.** 676. 1895. — ABRAHAM, C. R. **122.** 882. 1896. — T. DES COUDRES, a. a. O. (s. oben). — FÉRY, C. R. **128.** 663. 1899. — KÜMMEL, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 745. 1901. — SACK, s. oben. — RAPS, s. oben.

Eine Stromspule ist mit ihrer Ebene im magnetischen Meridian, also mit ihrer Achse ost-westlich bifilar aufgehängt; die Stromzufuhr erfolgt am bequemsten durch die Aufhängedrähte selbst. Der Erdmagnetismus lenkt nun die Spule so stark ab, bis das von ihm auf sie ausgeübte Drehungsmoment gleich dem sie zurückziehenden Drehungsmoment der Schwerkraft ist; ist also die Direktionskraft der Aufhängung D, die Horizontalintensität des Erdmagnetismus H, die Windungsfläche der Spule f, der Drehungswinkel φ und die Stromstärke i, so ist

$$f \cdot H \cdot i \cos\varphi = D \sin\varphi \quad ,$$

und folglich

$$i = \frac{D}{fH} \operatorname{tg}\varphi \quad ,$$

dabei ist, wenn die obere Entfernung der Aufhängedrähte voneinander o, die untere u, ihre Länge l, die Masse des Systems m, also sein Gewicht mg ist:

$$D = mg \frac{ou}{4l} \quad ;$$

es wird also

(27) $$i = \frac{mg\,ou}{4lfH} \operatorname{tg}\varphi \quad .$$

Korrektionen sind anzubringen wegen der Torsion und Steifigkeit, wegen der etwa nicht genauen Orientierung der Rolle u. s. w.

Schickt man den zu messenden Strom gleichzeitig noch durch eine Tangentenbussole, wobei in dem Ausdruck für i (s. ob.) H im Zähler steht, so kann man durch Multiplikation beider Formeln H eliminieren und erhält i^2 unabhängig vom Erdmagnetismus, nämlich (r Radius, n Windungszahl der Tangentenbussole, ψ Ablenkung der Nadel):

(28) $$i^2 = \frac{Dr}{2\pi nf} \operatorname{tg}\varphi \operatorname{tg}\psi \quad ,$$

wo noch die Korrektionen für jeden der beiden Apparate für sich, sowie für ihre etwaige Wechselwirkung anzubringen sind.

Die letzteren Korrektionen erspart man, wenn man nach Lord KELVIN[1] und F. KOHLRAUSCH[2] die Stromspule selbst auf die Nadel wirken läßt, indem man letztere entwedeı in ihrem Mittelpunkt oder in größerem Abstande nordsüdlich oder ostwestlich aufstellt; im ersteren Falle muß man das magnetische Moment der Nadel, im zweiten sein Verhältnis zum Erdmagnetismus annähernd kennen; die Endformeln findet man u. a. bei HEYDWEILLER.[3]

Elektrodynamometer.

Prinzip. Wie die Galvanometer auf der Wirkung zwischen Stromkreisen und Magneten, so beruhen die Elektrodynamometer auf der Wirkung zwischen Stromkreisen und Stromkreisen oder, in einem in neuerer Zeit verwirklichten Falle, auf der Wirkung zwischen Stromleitern und weichen Eisenkörpern. Die eigentlichen Dynamometer bestehen im wesentlichen aus einer festen, in die Ebene des magnetischen Meridians fallenden und einer senkrecht zu ihr in der Ruhelage befindlichen, drehbar aufgehängten Rolle. Schickt man durch die feste Rolle den Strom i_1, durch die bewegliche den Strom i_2, so sucht die elektrodynamische Kraft die bewegliche Rolle in die Ebene der festen hineinzudrehen,

---

[1] Vgl. J. C. MAXWELL, Lehrbuch der Elektrizität u. des Magnetismus. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 17. 737. 1882. — [3] A. HEYDWEILLER, Hilfsbuch, p. 54 f.

sodaß die Ströme in beiden in demselben Sinne zirkulieren, und diese Kraft hängt von dem bereits stattfindenden Ablenkungswinkel φ aus der Ruhelage, der Windungsfläche f der beweglichen Rolle, dem Durchschnittswert c der galvanometrischen Konstante der festen Rolle für die Orte der beweglichen und von den Stromstärken nach der Formel

$$D = i_1 i_2 f c \cos\varphi \tag{29}$$

ab. Man kann nun, entsprechend der Methode der Torsionsbussole und der Tangentenbussole, in zweierlei Weise verfahren. Entweder man tordiert den Kopf der Aufhängung um einen derartigen Winkel α, daß die bewegliche Rolle wieder in ihre ursprüngliche Lage zurückgeführt wird, oder man beobachtet die Ablenkung φ, welche sich von selbst herstellt. Welche Gegenkräfte dann ins Spiel treten, hängt von der Art der Aufhängung ab, ob diese nämlich unifilar oder bifilar ist; im ersten Falle ist das Gegenmoment, also das Torsionsmoment mit α bezw. φ proportional, im zweiten Falle setzt es sich aus dem Moment der Schwere und dem Torsionsmoment zusammen und ist, da man letzteres bei geeigneter Anordnung vernachlässigen kann, mit $\sin\alpha$ bezw. $\sin\varphi$ proportional. Bei Anwendung des Torsionsverfahrens wird dabei in dem obigen Ausdrucke für D der Winkel $\varphi = 0$, und es tritt eine weitere Gegenkraft nicht auf, bei dem Ablenkungsverfahren dagegen tritt, da eben hier die abgelenkte Rolle schief gegen den Meridian steht, noch die Wirkung des Erdmagnetismus hinzu, oder kommt eventuell in Abzug, eine Wirkung, welche, außer mit H und $\sin\varphi$, auch mit i_2 proportional ist.

Auf diese Weise erhält man, wenn man die Konstanten der unifilaren bezw. bifilaren Aufhängung mit c_1 bezw. c_2 bezeichnet, folgendes Schema von Formeln:

	Torsionsverfahren	Ablenkungsverfahren
unifilar	$i_1 i_2 f c = c_1 \alpha$	$i_1 i_2 f c \cos\varphi = c_1 \varphi + f i_2 H \sin\varphi$
bifilar	$i_1 i_2 f c = c_2 \sin\alpha$	$i_1 i_2 f c \cos\varphi = (c_2 + f i_2 H)\sin\varphi$

Um nun die Stärke eines Stromes i zu messen, schickt man diesen Strom nacheinander durch beide Rollen, sodaß $i_1 = i_2 = i$ wird und findet für die Torsionsmethode unmittelbar:

$$\text{(unifilar):} \quad i = \sqrt{\frac{c_1}{fc}\alpha} \quad , \qquad \text{(bifilar):} \quad i = \sqrt{\frac{c_2}{fc}\sin\alpha} \quad .$$

Für die Ablenkungsmethode gestaltet sich dagegen das Resultat wesentlich komplizierter, da der Erdmagnetismus hier vorkommt und die Stromstärke durch die Wurzeln einer gemischten quadratischen Gleichung dargestellt wird. Es ist daher von Vorteil und für einige Anwendungen sogar unumgänglich, es so einzurichten (durch Stärkung des ersten oder Schwächung des zweiten Gliedes rechterseits), daß man das erdmagnetische Glied vernachlässigen oder mindestens von i_2 unabhängig setzen, und die dann bleibende Konstante, unter Ersetzung des sin durch φ (bei unifilarer Aufhängung) mit in c_1 bezw. c_2 hineinnehmen kann; alsdann wird:

$$\text{(unifilar):} \quad i = \sqrt{\frac{c_1}{fc}\,\frac{\varphi}{\cos\varphi}} \quad , \qquad \text{(bifilar):} \quad i = \sqrt{\frac{c_2}{fc}\operatorname{tang}\varphi} \quad .$$

Übrigens gelten diese Formeln mit Strenge nur, wenn die ursprüngliche Einstellung beider Rollen eine exakte ist, andernfalls muß man die beiden Abweichungswinkel α und β in die Formeln einführen; für kleine Abweichungen kann man sich aber dadurch helfen, daß man, ähnlich wie bei der Tangenten-

bussole, den Strom umkehrt, und zwar hier entweder in der einen oder der anderen oder in beiden Rollen, und aus den vier so erhaltenen Werten von α bezw. φ das Mittel nimmt. Will man endlich absolute Messungen machen, so muß man den Apparat so konstruieren, daß man f, c, c_1 und c_2 theoretisch angeben kann, oder man muß diese Größen auf empirischem Wege bestimmen, oder endlich das Instrument mit einem anderen absoluten vergleichen. — Eine eingehende Theorie der Elektrodynamometer hat J. FRÖHLICH[1] geliefert. Wegen der besten Form der beweglichen Rolle sehe man u. a. MATHER[2], wegen der Formeln für die Benutzung im Nebenschluß vgl. M. WIEN[3].

Anwendungen. Die wichtigste Eigenschaft des Elektrodynamometers ist die, daß die beobachteten Größen nicht i, sondern i^2 liefern, daß man also mit ihm nicht nur die Intensität konstanter, sondern auch diejenige von Wechselströmen messen kann, welche, da ihre mittlere algebraische Stromstärke null ist, auf das Galvanometer nicht wirken (s. o.). Da mit i^2 die Leistung oder der Effekt des Stromes proportional ist, mißt man also auch diesen (s. Art. „Stromwärme"). Eine zweite Anwendung ist die zur gleichzeitigen Messung der Stärke i und Dauer z kurz dauernder Ströme; zu diesem Zwecke schaltet man ein Dynamometer und eine Tangentenbussole hintereinander, schickt einmal den Stromimpuls und sodann einen konstanten Strom von der Stärke 1 hindurch (event. ist mit seiner Stromstärke zu dividieren), beobachtet die Ausschläge φ und φ' im ersten, die Ablenkungen δ und δ' im zweiten Falle, außerdem aber die Schwingungsdauer der Rolle und der Nadel, t und t', alsdann ist angenähert

$$i = \frac{\varphi}{\varphi'} \frac{\delta'}{\delta} \frac{t}{t'} , \qquad z = \frac{1}{\pi} \frac{\varphi'^2}{\varphi} \frac{\delta}{\delta'^2} \frac{t'^2}{t} .$$

Die Empfindlichkeit der Dynamometer hängt natürlich von sehr vielen Umständen ab; bei dem KOHLRAUSCHschen gibt ein Strom von 0·00006 Ampère noch 1 mm Ausschlag bei 2 m Skalenabstand, der Apparat von SIEMENS und HALSKE nach FRÖLICH gibt, durch die Ruftrompete am Telephon angeregt, einen Ausschlag über die ganze Skale.

Übrigens ist der Widerstand — und damit auch die Empfindlichkeit — in hohem Maße von der Wechselzahl des zu messenden Stromes abhängig, z. B. bei dem WEBERschen nach HERTZ in der Weise, daß der Widerstand schon bei 50 Wechseln das $\sqrt{2}$fache, bei 5000 Wechseln schon mehr als das 100fache seines normalen Wertes beträgt, sodaß das Instrument im letzteren Falle so gut wie keinen Ausschlag mehr gibt.

Verschiedene Konstruktionen. Die theoretischen Grundlagen und die Konstruktion des Elektrodynamometers verdankt man W. WEBER[4]. Bei seinem Apparat besteht die feste Rolle aus 3500 Windungen 0·7 mm dicken Kupferdrahtes, für die bifilar aufgehängte Rolle sind diese Zahlen 5000 bezw. 0·4, mit der letzteren ist ein Spiegel zur Ablesung verbunden; die Aufhängedrähte muß man, um dauernde Torsionen zu vermeiden, recht hart wählen. — Durch unifilare Aufhängung und konstruktive Einzelheiten unterscheidet sich von dem genannten das Dynamometer von WIEDEMANN[5] und EDELMANN, an welches wiederum das namentlich zur Messung von Wechselströmen sehr kurzer Periode konstruierte Dynamometer von F. KOHLRAUSCH[6] anschließt. Bei allen diesen Apparaten ist darauf zu achten, daß die Stromzufuhr zur beweglichen Rolle deren Beweglichkeit nicht beeinträchtigt, und es ist eventuell durch Klopfen, leichte Erschütterungen u. s. w. nachzuhelfen. Die Stromzufuhr erfolgt entweder durch

---

[1] J. FRÖHLICH, Allg. Theorie der Elektrodynamometer. Budapest u. Berlin 1888. — [2] F. MATHER, Phil. Mag. (5) **29**. 434. 1890. — [3] M. WIEN, WIED. Ann. **63**. 390. 1897. — [4] W. WEBER, Elekt. Maßbestimmung **1**. 1846. — [5] G. WIEDEMANN, Galvanismus. 2. Aufl. **2**. Tl. 2. p. 296. 1874. — [6] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **18**. 556. 1882.

besondere oder durch die Aufhängedrähte, die dabei zuweilen benutzten Quecksilbernäpfe müssen vor Oxydschichten sorgfältig bewahrt werden. — Endlich muß die Stromwärme beseitigt oder in Rechnung gezogen werden.

Der Gedanke, von dem oben erwähnten Einflusse der Ablenkungen auf die Form der bestimmenden Gleichung sich unabhängig zu machen, ist von O. FRÖLICH[1] ausgegangen und hat seine Verwirklichung einerseits in dem Dynamometer von J. FRÖHLICH[2], andererseits in dem von SIEMENS und HALSKE[3] gefunden. Der Gedanke besteht darin, daß man der festen Rolle (J. FRÖHLICH) oder beiden Rollen Kugelgestalt gibt, sie konzentrisch anordnet und die Drahtwindungen in Parallelkreisen von gleichem Ebenenabstand ausführt (O. FRÖLICH). In diesem Falle ist das Feld im Innern der festen Rolle nahezu homogen, d. h. die Wirkung für alle Punkte dieselbe, in dem Falle zweier Kugeln wird das Drehungsmoment

$$D = \frac{32}{9} \pi^2 n_1 n_2 r_2^3 i_1 i_2 \sin \vartheta \quad ,$$

wo die n die Zahl der Windungen pro Längeneinheit der Achse, r_2 den Radius der beweglichen Kugel und ϑ den Winkel zwischen den beiden Stromachsen bedeutet (der Radius der festen Rolle kommt nicht vor). Das hierauf basierte Instrument von SIEMENS und HALSKE gestattet, wie man sieht, die Strommessung in sehr einfacher Weise; übrigens ist hier die feste Rolle nur im Innern kugelförmig begrenzt, außerdem besteht sie aus zwei zusammenzuschiebenden Hälften; die bewegliche Rolle hängt an einem sehr feinen Platindraht, durch ihn tritt der Strom ein, durch einen unteren Spiraldraht aus; Spiegelablesung, Wasserdämpfung. In Figur 87 ist das Kugeldynamometer von J. FRÖHLICH dargestellt.

Andere Konstruktionen sind die von folgenden Konstrukteuren:

TROWBRIDGE[4] (im Anschluß an MAXWELL und LATIMER CLARK): zwei feste Rollen, eine bifilar aufgehängte bewegliche; Zuleitung durch mit Wasserstrom gekühlte Drähte und Quecksilbernäpfe.

CARPENTIER: der bewegliche Teil aus feinem Draht liegt im Nebenschluß zu den festen Rollen; Zuführung durch feine Drähte oder Federn in Vereinigung mit der Aufhängung.

W. THOMSON[5]: Zwei bewegliche Rollen, eine ∞-förmige feste.

ZICKLER[6]: Universal-Elektrodynamometer (Torsionsinstrument).

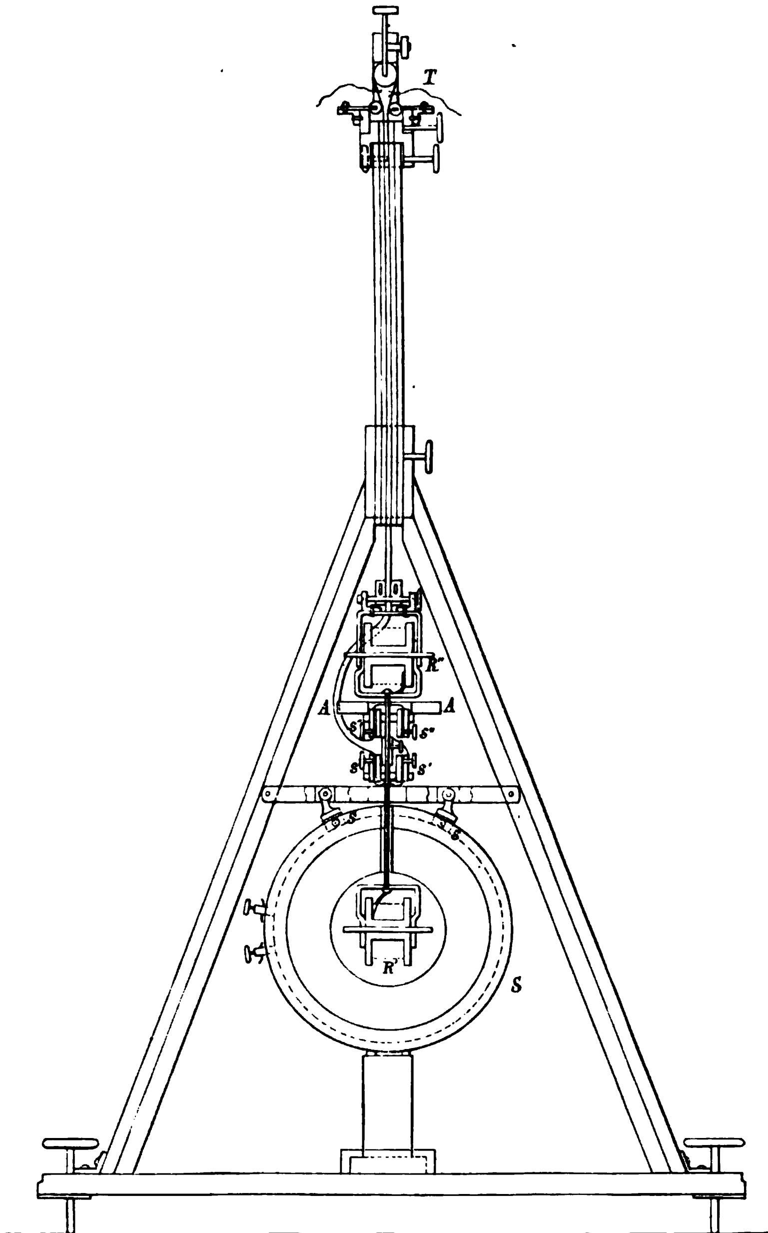
BENISCHKE[7]: Präzisionsinstrument der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft mit Eisenkern in der festen Spule zwecks konstanter Dämpfung und beweglicher Spule, deren Widerstand groß gegen die Selbstinduktion und deren Bewegungsraum eisenfrei ist. Dadurch werden die Angaben praktisch unabhängig sowohl von der Wechselzahl als auch von der Kurvenform des Stromes.

Eine besondere Modifikation der eigentlichen Dynamometer ist der Apparat von BÖRNSTEIN[8]. Durch den Strom wird die in bestimmter Lage befindliche Rolle so gedreht, daß ein Gewicht gehoben wird, bis zwischen beiden Kräften Gleichgewicht eintritt. Das Eigentümliche ist, daß der Ablenkungswinkel nicht das Quadrat, sondern die Stromstärke selbst ergibt, und daß er trotzdem von der Richtung des Stromes unabhängig ist.

Nadeldynamometer von BELLATI und GILTAY. Das Prinzip dieses Instrumentes rührt von BELLATI[9], die erste Anwendung von VICENTINI, die geeignetste und am meisten verbreitete Form der Ausführung von GILTAY[10] her. Ein in der Windungsebene von Stromleitern hängendes Eisenstäbchen wird, wenn

[1] O. FRÖLICH, POGG. Ann. **143**. 643. 1871. — [2] J. FRÖHLICH, WIED. Ann. **8**. 563. 1879. — [3] SIEMENS u. HALSKE, El. Ztschr. **2**. 14. 1881. — [4] J. TROWBRIDGE, Proc. Am. Soc. 1878. p. 122. — [5] W. THOMSON, Lum. él. **51**. 332. 1894. — [6] ZICKLER, Verh. Naturf. Ges. 1894. p. 81. — [7] BENISCHKE, El. Ztschr. **21**. 399. 1900. — [8] R. BÖRNSTEIN, WIED. Ann. **34**. 398. 1888. — [9] M. BELLATI, Atti Reale Ist. Ven. (6) **1**. 563. 1883. — [10] GILTAY, WIED. Ann. **25**. 325. 1885. — 1892 wurden Verbesserungen an dem Instrument angebracht.

es nicht magnetisch wird, vom Strom nicht abgelenkt; wird andererseits das Stäbchen in die Meridianebene, die Windungsebene senkrecht dazu gestellt, so wird das Stäbchen magnetisiert, aber, da es schon die äußerste Ablenkung besitzt,



Figur 87.

ebensowenig wie vorhin abgelenkt; in den Zwischenstellungen wird folglich das Stäbchen sowohl magnetisiert als auch abgelenkt werden, und zwar stets nach derselben Seite, da mit der Stromrichtung auch seine Pole sich umkehren. Wie man sieht, führt diese Idee, obwohl nicht elektrodynamischen Charakters, doch zu einem Instrumente, welches ebenso wie die eigentlichen Elektrodynamometer

zur Messung von Wechselströmen geeignet ist. Bildet die Eisennadel ursprünglich einen Winkel von 45° mit den Windungen, und wird sie durch den Strom i, der ihr ein mit $m i$ proportionales magnetisches Moment erteilt, um den Winkel α von der Windungsebene weiter entfernt, so ist das Drehungsmoment des Stromes

$$D = C m i^2 \sin(45 - \alpha) \cos(45 - \alpha) \quad ;$$

ist die Eisennadel bifilar aufgehängt, so ist das Gegenmoment mit $\sin\alpha$ proportional, und folglich wird

$$i = \sqrt{C \frac{2 \sin\alpha}{1 - 2 \sin^2\alpha}} = \sqrt{2 C \sin\alpha} = \sqrt{C' s} \quad ;$$

letztere beiden Ausdrücke, wenn s die Skalenablenkung bedeutet, für kleine Ablenkungen gültig. Die Bestimmung der Konstanten C (bezw. C') muß durch Vergleichung mit einem absoluten Instrument ausgeführt werden. — In der Giltayschen Ausführung besteht die Rolle aus 2400 Windungen 0·1 mm starken Kupferdrahtes, der im ganzen 408 Ohm Widerstand hat, aber auch teilweise bezw. in Parallelschaltung der einzelnen Abteilungen benutzt werden kann. Die Eisennadel ist durch ein Bündel sorgfältig geglühter Eisendrähte von 18 mm Länge und 0·4 mm Dicke ersetzt, an der Drehungsachse ist der Spiegel verstellbar befestigt, die beiden zur Aufhängung dienenden Kokonfäden sind 30 cm lang und nur 0·3 mm voneinander entfernt; die Schwingungsdauer beträgt etwa 15 Sekunden; um den Nullpunkt konstant zu erhalten, muß man Temperaturschwankungen möglichst ausschließen. Die Empfindlichkeit des Apparates ist so groß, daß man bei ganz leisem Ansprechen eines Siemensschen Telephons noch einen Ausschlag von 100 mm bei 2 m Skalenabstand erhält. — Bringt man die Windungsebene in den magnetischen Meridian, das Eisenbündel in die hierzu senkrechte Lage, so verwandelt man das Instrument in ein Galvanometer von eigentümlicher Wirkungsart, indem nämlich der Strom lediglich zur Magnetisierung, zur Ablenkung dagegen der Erdmagnetismus, der doch bei den gewöhnlichen Galvanometern der Ablenkung entgegenwirkt, benutzt wird; das Instrument ist dann recht empfindlich (0·000001 Ampère geben etwa 6 mm/2 m Ablenkung) und kann durch Verstärkung des Erdmagnetismus mittels permanenter Magnete noch empfindlicher gemacht werden; die Stromstärke ist $i = C \sin\alpha / \cos^2\alpha$, also für kleine Ablenkungen mit der Skalenablenkung proportional.

Eine ziemlich ungünstige Ansicht über das Giltaysche Instrument hat Behn-Eschenburg[1] ausgesprochen (Änderung der Torsion, Änderung der Richtkraft durch remanenten Magnetismus der Dämpfung, Asymmetrie und Unproportionalität der Ausschläge u. s. w.). Indessen sind diese Mängel durch die inzwischen eingeführten Verbesserungen wohl zum größten Teile behoben.

Von sonstigen Elektrodynamometern seien noch kurz erwähnt:

Rubens und Hirsch[2]: aus dem Rosenthalschen Galvanometer durch Ersatz der **S**-Nadel durch ein ebenso geformtes Bündel weicher Eisendrähte hervorgegangen; infolge des geringen Widerstandes für Telephondrähte außerordentlich empfindlich.

J. Mooser[3] (Idee von Nipkow; wegen der komplizierten Beziehung zwischen Schwingungszahl und Ablenkung nur mit Vorsicht zu benutzen).

Deprez[4]: innerhalb einer ringförmigen Spule ist eine zylindrische koachsial,

[1] Behn-Eschenburg, Unters. üb. d. Giltayschen Dynamometer. Zürich 1889. — Ein Apparat, der zwischen einem Galvanometer und einem Bellatischen Dynamometer in der Mitte steht, wird von Cheesman empfohlen: Sill. Journ. (3) **28.** 117. 1884. — [2] H. Rubens u. Hirsch, Verh. Berl. phys. Ges. **10.** 23 1891. — [3] J. Mooser, El. Ztschr. **12.** 37. 1891. — [4] M. Deprez, C. R. **126.** 1608. 1898.

aber so angeordnet, daß sie sich um eine in der Ringebene liegende Achse drehen kann; die Formel für das Drehungsmoment wird hier natürlich sehr einfach.

Stromwagen.

Prinzip. Den bisher behandelten Strommessern, welche auf die Messung eines Winkels führen, stehen die Stromwagen gegenüber, bei denen das bewegliche System am Ende eines Wagebalkens angebracht ist und durch die Wirkung eines festen Systems herabgezogen werden würde, wenn man nicht durch Auflegen von Gewichten am anderen Ende des Wagebalkens die gedachte Wirkung aufhöbe. Je nachdem es sich um die Wirkung zwischen Stromkreisen und Magneten oder um die Wirkung zwischen Stromkreisen und Stromkreisen handelt, erhält man die elektromagnetischen Wagen, welche den Galvanometern, oder die elektrodynamischen Wagen, welche den Elektrodynamometern entsprechen.

Elektromagnetische Wage. In der ihr von ihrem Erfinder A. BECQUEREL[1] gegebenen Form ist an einem Ende des Wagebalkens ein Magnet vertikal aufgehängt und darunter eine Rolle gestellt, derart, daß ihre Achse die Verlängerung des Magneten bildet, wobei es vorteilhaft ist, Magnet und Rolle länglich zu wählen. Je nach Strom- oder Polrichtung findet Anziehung oder Abstoßung statt, und sie ist am stärksten, wenn der Mittelpunkt des Magneten einen bestimmten Abstand vom Mittelpunkt der Rolle hat; diesen Abstand hat man zu wählen, um die größte Empfindlichkeit zu erlangen, wobei man zugleich den Vorteil hat, daß diese Empfindlichkeit konstant ist. Das Gewicht p, welches man auf die Wagschale an der anderen Seite legen muß, um die ursprüngliche Stellung wieder herzustellen, würde mit der Stromstärke proportional sein, wenn der Strom nicht zu dem dauernden Magnetismus des Stabes noch einen mit der Stromstärke proportionalen temporären Magnetismus hinzufügte; infolge dessen ist:

$$p = (a \pm b i) i \quad ,$$

und man muß die Konstanten a und b durch Versuche bestimmen. Die beiden Grenzfälle sind der, in welchem i sehr klein, und der, in welchem der Stab ursprünglich unmagnetisch ist. In jenem Falle wird i mit p proportional, und der Apparat eignet sich zur Messung schwacher konstanter Ströme, in diesem Falle, der offenbar dem BELLATIschen Dynamometer zur Seite zu stellen ist, wird i proportional mit $\sqrt{p}$ und man kann so die Stärke von Wechselströmen, aber auch die von kräftigen konstanten Strömen messen, in beiden Fällen ist empirische Aichung und Graduierung erforderlich. Eine Verdoppelung der Wirkung erhält man, wenn man nach LENZ und JACOBI[2] an beide Enden Wagschalen, an jede derselben einen Magnetstab anhängt und auf jeden eine Rolle wirken läßt in der Weise, daß der eine Stab ebenso hoch über seiner Rolle wie der andere unter der seinigen hängt. Eine noch andere Anordnung hat GUTHRIE[3] getroffen.

Die von KOEPSEL[4] beschriebene elektromagnetische Wage knüpft an die HELMHOLTZsche magnetische Wage (vgl. „Magnetische Messungen") an und beruht auf folgender Einrichtung. Zwei Spulen sind, mit den Windungsebenen vertikal, koachsial nebeneinander gestellt, in der Mittelebene zwischen ihnen hängt an einem Wagebalken ein Magnetstab derart herab, daß seine Mitte mit der Spulenachse zwar in gleicher Höhe, aber seitlich von ihr liegt. Der Strom wird durch die Spulen in entgegengesetzten Richtungen geführt und seine Wirkung auf den Magneten durch Wägung bestimmt. Die Spulen haben rechteckige

---

[1] A. BECQUEREL, C. R. **5.** 35. 1837; POGG. Ann. **42.** 307. — [2] LENZ u. JACOBI, POGG. Ann. **47.** 227. 1839. — [3] A. GUTHRIE, Phil. Mag. (4) **48.** 296. 1874. — [4] KÖPSEL, WIED. Ann. **31.** 250. 1887.

Windungen, und zwar zahlreiche (100), wenn es sich um schwache, eine einzige, wenn es sich um starke Ströme handelt; letztere dient im ersteren Falle zugleich zur Reduktion der Beobachtungen. Die Endformel für die Stromstärke[1] ist ziemlich kompliziert, ihre Angabe mag hier unterbleiben, da die Methode wegen mancherlei störender Einflüsse doch nicht übermäßig genau ist und kaum regelmäßige Anwendung findet.

Kurz erwähnt seien ferner die elektromagnetischen Wagen von:

POYNTING[2], F. C. G. MÜLLER[3], CRÉMIEU[4] (Empfindlichkeit: 12 mm Ausschlag für 10^{-9} Ampère).

Endlich hat ganz neuerdings LIPPMANN[5] eine „elektromagnetische Drehwage" angegeben, also einen Apparat nicht mit horizontaler, sondern mit vertikaler Drehachse. An dem einen Ende eines an einem Faden hängenden Balkens ist mittels eines kurzen Fädchens die Magnetnadel aufgehängt; die durch die Stromspulen auf ihre Pole ausgeübte Kraft kann durch Torsion des Hauptfadens gemessen werden. Der Vorzug des Apparates liegt darin, daß er vollkommen astatisch ist, weil die Nadel nur Verschiebungen erfährt, der Erdmagnetismus aber nur ihrer Drehung entgegenwirkt.

Elektrodynamische Wage. Je nach der Lage der festen und der beweglichen Rollen und der anziehenden oder drehenden Natur ihrer Wirkung gibt es zahlreiche Konstruktionen. Die erste elektrodynamische Wage wurde von CAZIN[6], bald darauf eine zweite von JOULE[7] konstruiert. Auch hier ist die Wirkung zwischen der an dem Wagebalken hängenden und der festen Rolle für einen gewissen Abstand ihrer Mittelpunkte am größten, und man tut gut denselben zu wählen. Die Stromstärke ist hier mit der Quadratwurzel aus dem zur Wiederherstellung der Anfangslage der Wage erforderlichen Gewichte proportional, man kann also konstante und Wechselströme messen. Wenn die Stromleiter einfache Windungen von bestimmter geometrischer Gestalt sind, z. B. rechteckig oder kreisförmig, so kann man auch die Konstante und damit die absolute Stromstärke messen, andernfalls erhält man letztere durch vergleichende Graduierung. Bei der elektrodynamischen Stromwage von CAZIN besteht der hängende Stromleiter aus 8, der feste aus 48 quadratischen, konzentrischen, in einer Ebene liegenden Windungen. — JOULE wendet ein System von drei Rollen an, die gleiche Größe haben, auf einer gemeinsamen Achse liegen und sämtlich in flachen Spiralen bestehen; die Stromstärke ist

$$i = \frac{1}{2l}\sqrt{\frac{fgp}{\pi}}(1 + a) \quad ,$$

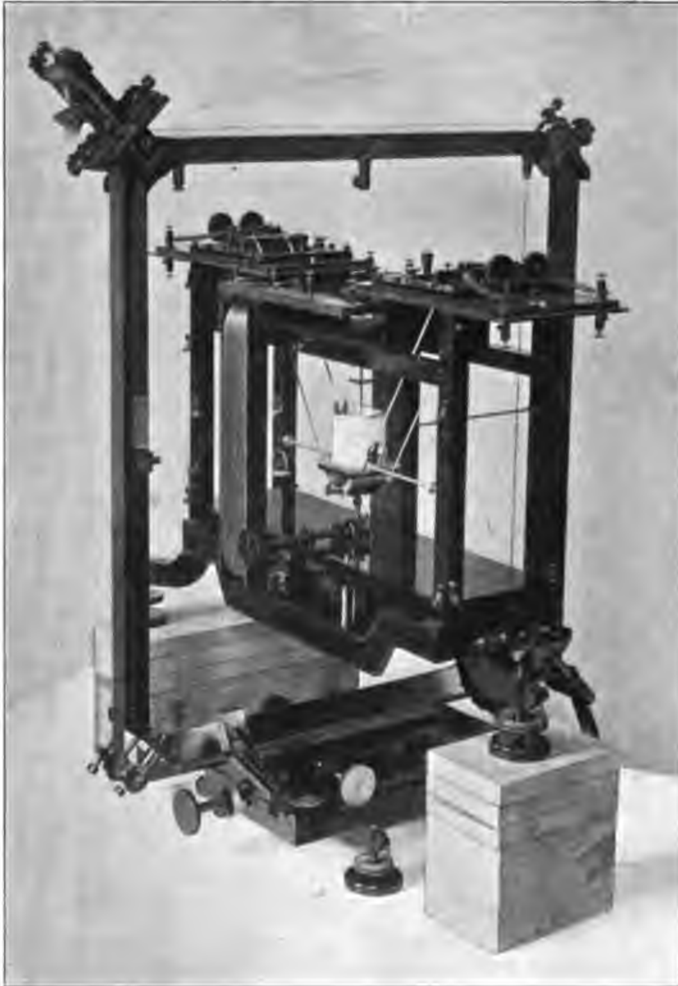
wo l die Drahtlänge, f die Fläche jeder Rolle, p das Ausgleichsgewicht und a eine durch Vergleichung mit einem anderen Instrument zu bestimmende Korrektionsgröße ist. — v. HELMHOLTZ[8] verstärkt die Wirkung, indem er an beiden Hebelarmen Rollen anbringt, jede mit einer gleich hohen aber weiteren festen Rolle umgibt und den Strom so hindurchleitet, daß die eine bewegliche Rolle herunter, die andere hinaufgezogen wird; die Stromzuleitung erfolgt durch Streifen von Rauschgold, welche sehr wenig Widerstand besitzen und die Bewegung nicht hemmen. Die Empfindlichkeit wird hierdurch so groß, daß ein Strom, der die Kraft von 1 g erzeugt, bis auf $\frac{1}{2000}$ seines Wertes gemessen werden kann. —

In seinen letzten Lebensjahren hat v. HELMHOLTZ den Plan zu einer anderen elektrodynamischen Wage entworfen, die dann von KAHLE[9] in der end-

---

[1] Vgl. z. B. A. HEYDWEILLER, Hilfsbuch p. 56. — [2] J. H. POYNTING, Proc. Birm. Soc. **6.** 162. 1888. — [3] F. C. G. MÜLLER, Zentr.-Ztg. f. Opt.u. Mech. **18.** 32. 1897. — [4] CRÉMIEU, C. R. **132.** 1267. 1901. — [5] LIPPMANN, C. R. **132.** 1161. 1901. — [6] CAZIN, Ann. Chim. Phys. (4) **1.** 257. 1864; vgl. auch Rep. d. Phys. **1.** 42. 1866. — [7] JOULE, Rep. Brit. Ass. 1864; Scient. Pap. **1.** 584. — [8] H. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **14.** 52. 1881; Wiss. Abh. **1.** 922. — [9] K. KAHLE, WIED. Ann. **59.** 532. 1896.

gültigen Form ausgeführt wurde. Das Drehungsmoment zwischen zwei aufeinander senkrechten Spulen wird hier durch Wägung bestimmt; der dabei auftretende elektrodynamische Faktor wird dadurch ermittelt, daß die festen Spulen mit einer „Normalspule" in Gestalt eines Bandviereckes verglichen werden, also mit einem Leiter, der wegen des freien Luftzutrittes staiken Strömen ausgesetzt und zugleich sehr genau ausgemessen werden kann. Die Theorie hierfür hat



Figur 88.

W. WIEN[1] entwickelt. Charakteristisch ist ferner die Aufhängung der beweglichen Spule samt Wagebalken an dünnen, zugleich den Strom zuführenden Metallbändern, auf denen, wenn die Spule durch die elektrodynamische Wirkung geneigt wird, gewisse Führungszylinder rollen. In der beigegebenen Abbildung (Figur 88) sieht man das große Bandviereck, die hintere, ebenfalls nahe viereckige, den Wagekasten eng umschließende Spule (die vordere ist entfernt), im Wagekasten die an den Bändern hängende, auf einem Tischchen stehende bewegliche Rolle,

[1] W. WIEN, WIED. Ann. **59.** 523. 1896.

endlich hinten die eine Wagschale zum Auflegen der Gewichte (die andere ist verdeckt).

Eine andere Anordnung zeigt die Stromwage von Lord RAYLEIGH[1]. Sie benutzt drei flache koachsiale Spulen mit horizontal gestellten Windungsebenen; die oberste und unterste sind gleich und fest, die mittlere ist kleiner und hängt an dem einen Arm einer Wage; alle drei werden hintereinander vom Strome durchflossen, die beiden festen natürlich in entgegengesetzter Richtung; ist zur Einstellung auf denselben Teilstrich nach Umkehr des Stromes in den festen Spulen das Gewicht mg aufzulegen, und ist K die Kraftwirkung der festen Spulen auf die bewegliche für die Einheit der Stromstärke, so ist

$$i = \sqrt{\frac{mg}{2K}} \quad ;$$

die Formel für K ist im allgemeinen sehr kompliziert, läßt sich aber durch Einstellung der Spulen auf das Maximum der Wirkung vereinfachen.

HEYDWEILLER[2] hat das RAYLEIGHsche Instrument in der Weise abgeändert, daß es gewissermaßen eine Kombination von Winkelinstrument und Wage darstellt: die groben Kräfte werden durch Gewichte äquilibriert, die kleinen Restkräfte durch Ablenkungen gemessen; dadurch werden die Nachteile beider Klassen von Apparaten vermieden. Erreicht wird das durch folgende Abänderung: die Rollen werden, mit vertikalen Windungsebenen, nebeneinander gestellt, die mittlere von ihnen ist um eine oberhalb, aber in der Ebene der mittelsten Windung liegende Achse drehbar; mit dieser Achse ist, senkrecht zu ihr, ein leichter Wagebalken verbunden. Das Instrument ist zur Messung stärkerer Ströme (über 0·5 Ampère) mit einer Genauigkeit von $^1/_{1000}$ geeignet.

Bei der Stromwage von MASCART[3] befindet sich eine lange Rolle zwischen zwei gleichen anderen Rollen, derart, daß ihr unteres Ende in die Symmetrieebene der festen Rollen fällt. — Das Instrument von PELLAT[4] besteht aus einer langen Spirale mit horizontaler Achse und einer in ihr schwebenden kleinen mit vertikaler Achse, die, am Ende eines Wagebalkens befestigt, bei Stromdurchgang durch beide Spiralen sich horizontal zu stellen sucht; es ist:

$$i = \sqrt{\frac{glep}{\pi^2 d^2 Nn(1-a)}} \quad ,$$

wo N und n die Windungszahlen, d der Durchmesser der einfachen Drahtlage der kleineren, e der Abstand zweier Lagen der größeren Spirale, l der Abstand der Schneiden, a ein Korrektionsglied ist, das desto kleiner wird, je länger die große Spirale ist. — Andere elektrodynamische Wagen, die aber zum Teil nicht Schwere-, sondern Torsionswagen sind, rühren von LALLEMAND[5], MAXWELL[6], BLYTH[7], AYRTON und JONES[8] her.

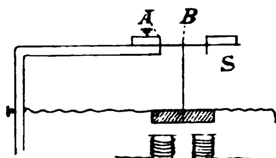
Schwingungsapparate.

Eine Klasse für sich bilden diejenigen Apparate, bei welchen durch die magnetischen Wirkungen von Wechselströmen Schwingungen eines Eisenkörpers veranlaßt werden, und bei denen dann die Amplitude dieser Schwingungen als Maß der Stromstärke dient. Natürlich kann eine dauernde Ablenkung dieser

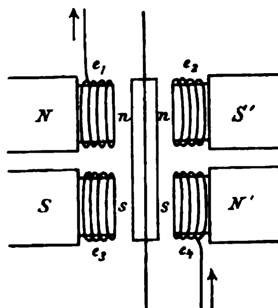
[1] Lord RAYLEIGH u. SIDGWICK, Phil. Trans. **175.** (2) 411. 1884. — [2] Vgl. A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **44.** 533. 1891; Hilfsbuch, p. 57—60. — [3] E. MASCART, Journ. de Phys. (2) **1.** 109. 1882. — [4] H. PELLAT, Lum. él. **23.** 151; C. R. **103.** 1189. 1886. — [5] LALLEMAND, Ann. Chim. Phys. (3) **32.** 432. 1851. — [6] J. C. MAXWELL, Phil. Trans. 1868. 643; Elektrizität u. Magnetismus **2.** 462. — [7] BLYTH, Nat. **34.** 508; Proc. Edinb. Soc. 1885. p. 650. — [8] AYRTON u. JONES, Nat. **59.** 115. 1898.

Körper durch konstante Ströme auch zur Messung dieser letzteren dienen, und andererseits kann man das Verfahren nach der Richtung erweitern, daß man den Verlauf der Schwingungen im einzelnen verfolgen und daraus Rückschlüsse auf die Wechselstromkurve ziehen kann. Diese zuletzt genannte Aufgabe ist sogar zuerst und zwar von FRÖLICH[1] mit Erfolg behandelt worden, und zwar mit Hilfe des Telephons. Das Telephon an sich ist zwar zur direkten Strommessung wegen der Schwäche und Schnelligkeit seiner Schwingungen bezw. wegen der Unfähigkeit des Ohres feinere Tonstärkenunterschiede zu bestimmen, ungeeignet; man kann aber die Schwingungen seiner Membran optisch sichtbar machen, und zwar durch exzentrisches Aufkleben eines Spiegelchens auf sie und Erzeugung der bekannten Schwingungsbilder.

Optisches Telephon. Hieran knüpft M. WIEN[2] mit seinem optischen Telephon an, das aber zur Messung der Stärke von konstanten oder alternierenden Strömen dient. Zur Erläuterung dienen die Figuren 89, 90, 91. Die Spiegelvorrichtung ist in Figur 89 skizziert; von der Mitte der schraffierten Telephonplatte geht ein Stift *B* zu einem feinen Uhrfederblech, das bei *A* eingeklemmt



Figur 89.



Figur 90.

ist und bei *S* den Spiegel trägt. Die Telephonplatte besteht aus Wellblech und trägt beiderseits runde Eisenstückchen (EE_1 in Figur 91); sie schwingt zwischen zwei entgegengesetzten Magneten (NS, $N'S'$ in Figur 90, MM' in Figur 91). Schickt man einen konstanten Strom durch den Apparat, so springt die Lichtlinie, die der Spiegel von einem leuchtenden Spalte im Fernrohr entwirft, zur Seite, die Verschiebung wird an der Okularteilung abgelesen; sie ist aperiodisch und der Stromstärke proportional; die Empfindlichkeitsgrenze ist nur 10^{-6} Ampère, der Vorteil liegt aber im sofortigen Ablesen, sodaß man z. B. langsam veränderliche Ströme dauernd verfolgen kann. Weit empfindlicher aber ist der Apparat für Wechselströme von der der Membran zusagenden Periode und von Sinusform; die Lichtlinie verwandelt sich jetzt in ein Lichtband, dessenBreite mit der Stromstärke proportional ist; die Empfindlichkeit ist $> 10^{-8}$ Ampère, der Vorteil und Nachteil ist die Ausscheidung einer bestimmten Sinusschwingung und die Unterdrückung der übrigen Bestandteile des Wechselstromes.

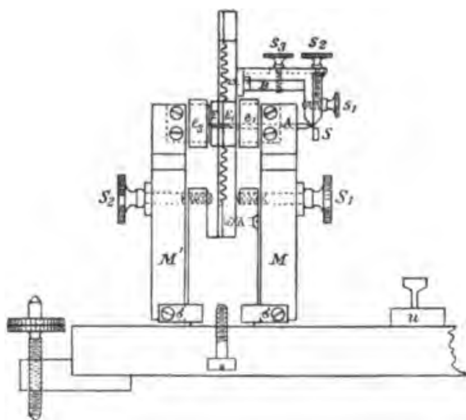
Vibrationsgalvanometer. Dieser von RUBENS[3] angegebene Apparat unterscheidet sich von dem WIENschen im wesentlichen dadurch, daß statt der Membranschwingungen hier die Torsionsschwingungen einer Metallsaite benutzt werden; diese letzteren kommen dadurch zu stande, daß 20 kurze, an ihr quer angebrachte Eisenstäbchen durch die Magnetpole abgelenkt werden. In Figur 92 ist *c* die Saite, *l* das Spiegelchen, dazwischen sieht man das Bündel der Eisenstäbchen. Der Apparat hat dem WIENschen gegenüber den Vorzug eines großen Bereiches der Anwendbarkeit für verschiedene Perioden des Wechselstromes (zwei Oktaven, mit gewissen Vorrichtungen noch mehr).

[1] O. FRÖLICH, El. Ztschr. **10.** 345 u. 368. 1889. — [2] M. WIEN, Inaug.-Diss. Berlin 1888; WIED. Ann. **42.** 592. u. **44.** 681. 1891. — [3] H. RUBENS, WIED. Ann. **56.** 27. 1895; vgl. auch H. RUBENS u. W. RATHENAU, El. Ztschr. **17.** 115. 1896.

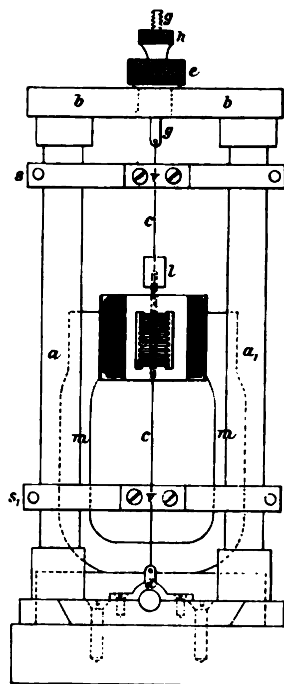
Technische Strommesser.

Die elektromagnetischen und elektrodynamischen Methoden haben in den letzten Jahrzehnten zu außerordentlich zahlreichen für die Praxis bestimmten Instrumenten geführt, welche Ampèremeter, Strommesser oder Stromzeiger heißen; ihr gemeinsames Charakteristikum ist der Besitz einer Skale, an der man direkt die Stromstärke in Ampère, Milliampère u. s. w. abliest, sowie der Umstand, daß man sich bei ihnen meist mit einer Genauigkeit von 1 % begnügt. Im übrigen gehören sie in die verschiedensten der obigen Klassen von Instrumenten.

Unter den Galvanometern sind besonders zu erwähnen die in Technik und Medizin seit lange beliebten Vertikalgalvanometer; sie sind teils Vertikalgalvanometer im engeren Sinne, d. h. Apparate, in denen die Nadel sich in einer vertikalen Ebene, also um eine horizontale Achse dreht, wurden zuerst von Wheatstone bei Gelegenheit der Einführung der elektromagnetischen Telegraphie konstruiert und kommen jetzt in sehr verschiedenen Formen vor, meist ist die in den Windungen schwebende Nadel selbst nicht sichtbar, man liest vielmehr die Stellung eines durch einen horizontalen Stift mit ihr verbundenen Zeigers, der sich, parallel mit ihr, aber vor den Windungen bewegt, an einer Kreisteilung ab; die Reibung bedingt hier natürlich erheblichere Fehler als in der Horizontalstellung, man muß sie daher stets auf kleinster Höhe erhalten. Anderenteils sind es Vertikalgalvanometer nur in dem Sinne, daß die Teilung und der Zeiger vertikal, die Nadel aber horizontal steht. Die Vertikalgalvanometer eignen sich übrigens wegen der Sichtbarkeit von Skala und Teilung auch zur Demonstration.



Figur 91.



Figur 92.

Andererseits spielen neuerdings wohl die größte Rolle die Stromwagen. In der Richtung, die Wägung elektrischer Ströme für die wissenschaftliche und technische Praxis nutzbar zu machen, ist insbesondere Sir. W. Thomson unausgesetzt tätig gewesen, und man verdankt ihm die Konstruktion der verschiedensten, teils zu absoluten, teils zu vergleichenden Messungen geeigneten, teils mit Gewichten, teils mit Zeigern, teils nach gemischtem System funktionierenden, endlich teils auf schwache, teils auf starke, konstante und Wechselströme

berechneten Apparate (Milliampèrewage, Ampèrewage, Kiloampèrewage, ferner elektrodynamische Normalwage, Eisenkugelampèremeter, Normalampèremeter u.s.w.), die meist eine direkte Ablesung der Stromstärke gestatten und relativ große Genauigkeit besitzen. — Ferner gehören hierher die in der Technik in zahlreichen Formen gebräuchlichen Federgalvanometer, welche den Federwagen in der Mechanik entsprechen; bei dem Instrument von F. KOHLRAUSCH z. B. wird eine an einer Spiralfeder hängende Eisenröhre, bezw. ein Eisenstab oder (für schwache Ströme) ein Stahlmagnet in eine Spirale hineingezogen, und zwar fast aperiodisch; die Stromstärke wird direkt abgelesen. Andere solche Apparate haben HUMMEL, UPPENBORN, JÜLLIG, SIEMENS u. HALSKE, WESTON u. s. w. konstruiert.

Alle diese Apparate müssen natürlich empirisch graduiert werden, und zwar nach längerem Gebrauche von neuem, da die Federn sich mit der Zeit verändern. W. KOHLRAUSCH hat aber gezeigt, daß sich diese Änderungen in sehr mäßigen Grenzen halten und bei einiger Vorsicht den Gebrauch der Apparate für praktische Zwecke durchaus nicht beeinträchtigen.

Einfache Laboratoriumsgalvanometer hat u. a. QUINCKE angegeben; Galvanometer zu besonderen Zwecken (Reise-, Schiffs-, Taschengalvanometer u. s. w.) rühren u. a. von W. THOMSON, WEINHOLD, SIEMENS u. HALSKE, EDELMANN, TANAKA her.

Elektrodynamometer für die Praxis sind ebenfalls sehr zahlreich; da sie meist zur Messung der Stärke (i) bezw. der Leistung (Effekt, $c\,i^2$, daher auch „Leistungsmesser“ oder „Wattmeter“ genannt) starker Wechselströme dienen, pflegen sie nur wenige Windungen dicken Drahtes zu haben. Solche Wattmeter und Ampèremeter bauen fast alle betreffenden Firmen. In neuester Zeit hat KOLLERT (1901) einen Universalstrom- und Leistungsmesser angegeben.

Elektrizitätszähler oder -Uhren. Für die Praxis, z. B. für Zentralstationen und Abnahmestellen elektrischen Stromes kommt endlich noch eine wichtige Messung in Betracht, nämlich die der Strommenge, die im Laufe der Zeit geliefert bezw. verbraucht wird, also die Größe $i\,t$, und die in dieser Zeit gelieferte bezw. verbrauchte Energie, die mit $i^2\,t$ proportional ist (wenn der Widerstand konstant bleibt). Erstere wird mit Ampèrestundenzählern, letztere mit Wattstundenzählern (Hekto- oder Kilowattstundenzählern) gemessen. Es gibt gegenwärtig schon eine große Zahl solcher Apparate. Einige von ihnen beruhen auf der Beschleunigung oder Verzögerung des Ganges einer Pendeluhr durch die magnetische Wirkung des Stromes auf das Pendel, andere auf dem Gange eines kleinen Motors. Einer der verbreitetsten Zähler ist der von ARON, beliebt sind ferner die von E. THOMSON, SIEMENS & HALSKE, HUMMEL, EDISON, FERRANTI, BÖRNSTEIN, AYRTON und SUMPNER, BLONDLOT, GUILLET u. s. w.

Voltameter.

Die voltametrische Strommessung besteht in der Wägung oder Volumenmessung eines durch den Strom aus einer Verbindung abgeschiedenen Bestandteiles, sie beruht auf dem von FARADAY gefundenen Satze, daß die von einem Strome hervorgerufene chemische Wirkung der durch den Zersetzungsapparat hindurchfließenden Elektrizitätsmenge proportional ist. Unmittelbar erhält man also nach dieser Methode den Integralstrom für eine bestimmte Zeit; dividiert man aber durch diese Zeit, so findet man auch die mittlere, und, wenn der Strom während dieser Zeit konstant ist, sogar die wahre Stromstärke. Die Beobachtung läuft also auf eine möglichst genaue Gewichts- oder Volumenbestimmung einerseits und Zeitbestimmung andererseits hinaus; außerdem aber muß man, wenn die Messung eine absolute sein soll, den Zahlenfaktor a in der Gleichung

$$i = \frac{p}{at}$$

(p Gewicht, t Zeit) kennen, also das elektrochemische Äquivalent des in dem betreffenden Apparate aus der Verbindung abgeschiedenen Körpers. Je nach der Wahl dieses Körpers treten dabei mehr oder weniger erhebliche Fehlerquellen auf, sie machen die einzige Schwierigkeit der Methode aus, und nach ihnen kann man die verschiedenen Voltameter in bezug auf ihre Zuverlässigkeit abschätzen. Außerdem wird natürlich die Genauigkeit mit t wachsen und zwar sowohl wegen der genaueren Messung von t als auch der von p.

Wasservoltameter oder Knallgasvoltameter. Das Voltameter darf nicht mit reinem Wasser gefüllt werden, da dieses den Strom weder leitet noch von ihm zersetzt wird, sondern es muß hierzu angesäuertes Wasser verwendet werden, und zwar nimmt man fast allgemein verdünnte Schwefelsäure (1 Gewichtsteil reine Schwefelsäure und 4 Gewichtsteile Wasser oder 1 Volumen Schwefelsäure auf 7·5 Volumen Wasser, spezifisches Gewicht 1·14); als Elektroden nimmt man Platinbleche, da diese nicht angegriffen werden; und zwar desto größere, je stärker der Strom ist. Verschiedene Formen des Apparates erhält man, wenn man die abgeschiedenen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, deren Volumina sich wie 2 : 1 verhalten, entweder gemeinschaftlich, d. h. als Knallgas, oder getrennt (wobei man meist nur den Wasserstoff mißt und mit $^3/_2$ multipliziert), auffängt, und zwar wiederum entweder in kleineren oder in größeren Mengen (je nach der Stromstärke und der beabsichtigten Genauigkeit), endlich je nachdem man das Volumen der abgeschiedenen Gase bestimmt und hieraus, unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur, das bezügliche Gewicht ableitet oder aber das Wasser, praktisch genommen also das Voltameter mit seinem flüssigen Inhalt vor dem Versuche und nachher, nachdem man die Zersetzungsprodukte fortgeleitet hat, wägt. Nach letzterem Gesichtspunkte kann man zwischen Volumenvoltametern und Gewichtsvoltametern unterscheiden. Die ersteren (zum Teil aber auch die letzteren) sind mehreren Fehlerquellen unterworfen; es bilden sich nämlich, außer Wasserstoff und Sauerstoff, auch noch andere Stoffe, insbesondere Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, schwefelige Säure, eine Fehlerquelle, die man stark herabmindern kann, wenn man den Apparat auf 40—50° erhitzt; ferner werden Gasmengen im Wasser absorbiert, und zwar nach BUNSEN bis zu 3 % für den Sauerstoff, bis zu 2 % für den Wasserstoff, wogegen man sich entweder durch Aufsaugung mittels einer Quecksilberluftpumpe oder dadurch hilft, daß man durch vorheriges Hindurchschicken des Stromes während einer passenden Zeit den Sättigungszustand bereits zu Beginn des eigentlichen Versuches herstellt.

Als Repräsentant der Volumenvoltameter sei, unter Hinweis auf die älteren Apparate von FARADAY, BUNSEN, MOHR, THURY u. s. w., das Voltameter von F. KOHLRAUSCH[1] angeführt, das sich bei einem Widerstande von 0·03 Ohm zur Messung von Strömen bis zu 30 Ampère eignet, aber auch in anderen Größen hergestellt werden kann. Es besteht im wesentlichen aus einer aus einem Gefäße hervorragenden Meßröhre. Um die Stromstärke in Ampère zu erhalten, hat man die Zahl der in 1 sec abgeschiedenen Kubikcentimeter Knallgas mit 5 zu multiplizieren und hieran eine von Druck p und Temperatur t abhängige Korrektion anzubringen, unter Druck den Barometerstand, vermindert um die dem Flüssigkeitsdruck entsprechende Größe, also vermindert um $h \cdot \frac{1 \cdot 14}{13 \cdot 6}$, d. h. rund um $h/12$ (h Niveauunterschied in der Meßröhre und im Gefäße) verstanden; Tabellen für diese Korrektion pro Einheit des Volumens findet man in den praktischen Handbüchern, hier muß folgender Auszug genügen:

[1] F. KOHLRAUSCH, El. Ztschr. 1885. p. 190.

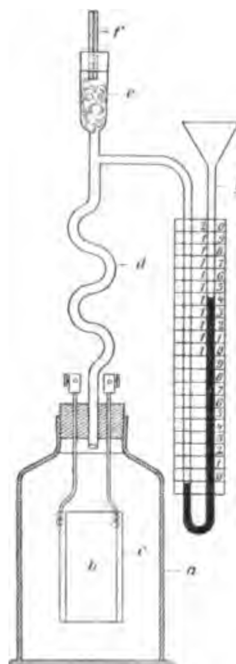
	p = 700	710	720	730	740	750	760
t = 10°	+0·009	+0·024	+0·038	+0·053	+0·068	+0·082	+0·097
12°	+0·001	+0·015	+0·029	+0·044	+0·059	+0·073	+0·088
14°	−0·008	+0·006	+0·020	+0·035	+0·049	+0·064	+0·078
16°	−0·017	−0·003	+0·011	+0·026	+0·040	+0·054	+0·068
18°	−0·026	−0·012	+0·002	+0·016	+0·030	+0·045	+0·059
20°	−0·035	−0·021	−0·007	+0·007	+0·021	+0·035	+0·049
22°	−0·044	−0·031	−0·017	−0·003	+0·011	+0·025	+0·039
24°	−0·054	−0·040	−0·026	−0·012	+0·001	+0·015	+0·029

Diese Berechnungsweise gilt übrigens, eventuell mit leicht ersichtlichen Modifikationen, auch für die verwandten Voltameter. Allgemein dient zur Umrechnung auf absolutes Maß die Angabe, daß ein Strom von 1 Ampère in 1 sec 0·0933 mg Wasser zersetzt.

Gewichts-Wasservoltameter sind nach dem Vorgange von Bunsen[1] neuerdings ebenfalls vielfach konstruiert worden, z. B. von Ledingham.[2] Auch hier muß man ähnliche Vorsichtsmaßregeln treffen wie oben, insbesondere die erste Wägung des Apparates erst vornehmen, nachdem der Strom schon einige Zeit hindurchgegangen ist, die gelösten Gasmengen durch Auspumpen beseitigen, die frei zurückgebliebenen Gase durch Luft verdrängen u. s. w.

Die Empfindlichkeit des Wasserstoffvoltameters ist im ganzen keine besonders große, beim Volumenapparat 1 bis $^1/_2$ %, beim Gewichtsapparat unter Umständen etwas größer. Man vergleiche indessen die Bemerkungen von Naber[3], der es für sehr zuverlässig und bis zu $^1/_{20}$ % empfindlich erklärt, und zwar in weitem Bereich von i (Mikro- bis Megaampère).

Von anderen hierher gehörigen Apparaten sei noch Jolys[4] „elektrolytisches Ampèremeter zur direkten Ablesung" und F. C. G. Müllers[5] Voltameter mit bequemer Reduktion und besonderem Schutz gegen Temperatureinflüsse erwähnt.



Figur 93.

Knallgasmanometer. Zu einer Modifikation des Voltameters führt endlich der schon 1879 von Ostwald geäußerte Gedanke, das entweichende Knallgas weder volumetrisch, noch durch Wägung, sondern manometrisch, d. h. durch den Druck in einem kommunizierenden U-Rohre zu bestimmen. Diese Idee ist in dem Ampèremanometer von Bredig und Hahn[6] verwirklicht, das in Figur 93 skizziert und, wenn auch natürlich nicht besonders genau, doch sehr bequem ist. a ist das mit 2 proz. Natronlauge gefüllte Gefäß, b und c sind konzentrische Nickelzylinder als Elektroden, durch d, den Wattefilter e und die Kapillare f entweicht das Knallgas, zwischen d und e zweigt das Manometer ab, Durch Wahl der Länge von f läßt sich erreichen, daß 1 cm Überdruck gerade 1 Ampère Strom oder auch 0·1 Ampère Strom u. s. w. entspricht, sodaß der Apparat verschieden empfindlich gemacht werden kann.

Silbervoltameter. Es ist dies der feinste aller einschlägigen Apparate,

[1] R. Bunsen, Pogg. Ann. **91.** 620. 1854. — [2] Ledingham, El. Ztschr. 1884. p. 275. — [3] Naber, Elektrochem. Ztschr. **5.** 45. 1898. — [4] J. Joly, Proc. Dubl. Soc. **7.** 559. 1894. — [5] F. C. G. Müller, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **14.** 140. 1901. — [6] G. Bredig u. Hahn, Phys. Ztschr. **1.** 560. 1900. Ein ganz ähnlicher Apparat von Job, Bull. Soc. Chim. (3) **25.** 7. 1901.

seine Angabe verdankt man POGGENDORFF. Als Kathode, wo der Strom austritt und das Silber sich niederschlägt, verwendet man Platin, und zwar am besten in Gestalt eines Platintiegels, in dem die Lösung sich befindet, anderenfalls ein in ein beliebiges Gefäß hinabhängendes Platinblech. Als Anode, wo der Strom eintritt, ebenfalls Platin zu verwenden, ist deshalb nicht vorteilhaft, weil dann die Lösung immer silberärmer wird; besser ist es, eine Silberplatte oder einen Silberstab anzuwenden, der sich mit der Zeit und zwar entsprechend dem Niederschlage an der Kathode, auflöst, wobei man jedoch durch geeignete Vorkehrungen verhindern muß, daß Metallstückchen direkt in die Lösung hineinfallen oder sich gar an der Kathode ansetzen; unter diesen Umständen kann man dann auch den Gewichtsverlust der Anode als Kontrolle für den Gewichtszusatz der Kathode benutzen. Als Lösung verwendet man am besten eine solche von salpetersaurem Silber (1 Gewichtsteil auf 3 bis 6 Gewichtsteile Wasser) oder auch eine solche von Chlorsilber. Die Zeitdauer des Versuches darf man wieder nicht zu klein wählen, den Tiegel muß man vor den Wägungen sorgfältig reinigen und trocknen. Die Umrechnung auf absolutes Maß ist gegenwärtig mit großer Genauigkeit gesichert, da die von Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGWICK[1] einerseits und von F. und W. KOHLRAUSCH[2] andererseits mit allen Kautelen durchgeführte Messung von a, d. h. des elektrochemischen Äquivalents des Silbers, zu dem übereinstimmenden Werte $1 \cdot 118$ mg pro sec, also $67 \cdot 1$ mg pro Minute geführt hat; es ist also in Ampère (m in gr, t in sec):

$$i = 894 \cdot 4 \frac{m}{t} \quad .$$

Eingehende Untersuchungen über die Behandlung, die Fehlerquellen und die Genauigkeit des Silbervoltameters (etwa $^1/_{2000}$) haben SCHUSTER und CROSLEY, MYERS und KAHLE[3] angestellt.

Kupfervoltameter. Von anderen Metallen findet am häufigsten das Kupfer Anwendung. Als Anode benutzt man ein oder zwei Kupferbleche, letztere parallel hängend und geschaltet, als Kathode, zwischen beide gehängt, ein Platinblech oder ebenfalls ein Kupferblech, als Flüssigkeit eine nicht ganz konzentrierte Lösung von reinem Kupfervitriol; nach dem Versuch muß man die mit Kupfer bedeckte Platte unmittelbar in reines kochendes Wasser tauchen, nach einigen Minuten herausnehmen, abwischen und mit Fließpapier trocknen, da sie, feucht an die Luft gebracht, sich rasch oxydieren würde; bei sehr kleiner Stromdichte bildet sich übrigens neben dem Kupfer auch Kupferoxydul, außerdem bezw. im Zusammenhange hiermit fällt dann die Kupfermenge etwas zu klein aus, und man muß, wenn d die Stromdichte in Amp./qdm ist, pro Einheit der gefundenen Zahl $0 \cdot 002/d$ hinzufügen. Andererseits darf man nach HAMMERL[4], der das Kupfervoltameter eingehend untersucht hat, nicht über 7 Amp./qdm hinausgehen, bei weniger als $1 \cdot 5$ cm Elektrodenabstand aber nicht einmal soweit. Das elektrochemische Äquivalent des Kupfers ist $0 \cdot 328$ für die Sekunde, bezw. $19 \cdot 68$ für die Minute, man muß also hier bedeutend länger warten, bis man dieselbe Gewichtsmenge Niederschlag hat.[5]

Schließlich sei noch das Quecksilbervoltameter von R. LENZ[6] erwähnt, welches einerseits zu den Metallvoltametern, andererseits aber doch zu den

[1] Lord RAYLEIGH u. Mrs. SIDGWICK, Phil. Trans. **2.** 411. 1884; vgl. auch E. MASCART, Journ. de Phys. (2) **1.** 109. 1882; **3.** 283. 1884. — [2] F. u. W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **27.** 1. 1886. — [3] SCHUSTER u. CROSLEY, Proc. Roy. Soc. **50.** 344. 1892; MYERS, WIED. Ann. **55.** 288. 1895; K. KAHLE, WIED. Ann. **67.** 1. 1899. — [4] HAMMERL, Wien. Ber. (2) **88.** 278. 1883. — [5] Vgl. auch die Untersuchungen (über Silber- und Kupfervoltameter) von TH. GRAY, Phil. Mag. (5) **22.** 389. 1886 u. **25.** 179. 1888. — [6] R. LENZ, Beibl. **1.** 298. 1877; vgl. auch POTIER, C. R. **108.** 396. 1889. PFEIFER, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **8.** 273. 1887.

Volumenvoltametern gehört; die Elektroden sind nämlich Quecksilbermassen am Boden von Glasröhren, die Lösung ist salpetersaures Quecksilberoxydul (Ausscheidung nicht ganz doppelt so stark wie beim Silber), und die negative Röhre steht mit einem Stahlzylinder in Verbindung, der durch eine Mikrometerschraube derart gehoben oder gesenkt werden kann, daß der Meniskus des Quecksilbers immer an derselben Stelle steht. Bei Berücksichtigung aller einschlägigen Umstände steht der freilich ziemlich kostspielige Apparat dem Silbervoltameter an Genauigkeit nicht nach.

Andere Methoden der Strommessung.

1. Spannungsmethode. Unter Umständen kann man die Strommessung auf die Messung der Potentialdifferenz (s. Art. „Galvanische Elemente") zurückführen, indem man die Enden des Galvanometerdrahts mit zwei Punkten des Hauptkreises, zwischen denen der Widerstand w liegt, verbindet, wobei freilich vorausgesetzt wird, daß hierdurch keine in Betracht kommende Veränderung des Gesamtstroms eintritt, was z. B. bei großem Galvanometerwiderstande der Fall sein wird. Vergleicht man nun die erhaltene Ablenkung α mit der durch ein Normalelement e_0 erzeugten α_0, so ist

$$i = \frac{e_0}{w} \frac{\alpha}{\alpha_0} \quad .$$

Nach JOUBERT[1] kann man auch die Nadel eines Quadrantelektrometers mit einem der Quadranten und diese bezw. mit den beiden Abzweigungspunkten verbinden, es ist dann

$$i = \frac{e_0}{w} \sqrt{\frac{\alpha}{\alpha_0}} \quad .$$

Diese Formel hat offenbar die wichtige Eigenschaft, auch für Wechselströme gültig zu bleiben.

2. Widerstandsmethode. Ebenso führen die Methoden, Widerstände zu messen (vgl. den folgenden Artikel) immer dann, wenn man die Spannungsdifferenz zwischen den Enden kennt, auch zur Kenntnis der Stromstärke in dem Leiter; insbesondere kommen hier die Brückenmethoden in Betracht.

3. LIPPMANNsches Galvanometer[2]. Es beruht auf der Verschiebung einer Quecksilbermasse im magnetischen Felde, derzufolge ein Niveauunterschied in zwei Röhren eintritt, in welche das Quecksilber hinaufreicht.

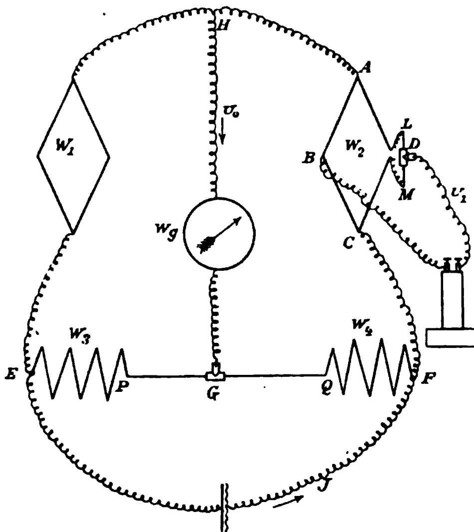
4. Aräometer-Galvanometer. Elektromagnetische Bewegungen von Schwimmern verursachen Niveauschwankungen von Flüssigkeiten. Beispielsweise seien die Apparate von RAAB[3] und LALANDE[4] angeführt.

5. Bolometrische Methode. Hier wird die Stromstärke aus der Widerstandsänderung erschlossen, die der Strom durch Erwärmung des Leiters erzeugt. Der Apparat von RUBENS und PAALZOW[5] wird kürzer als durch Beschreibung durch Figur 94, die indes rein schematisch ist, erläutert: $w_1\, w_2\, w_3\, w_4$ sind die vier Seitenwiderstände eines WHEATSTONEschen Vierecks, durch das ein Hilfsstrom fließt, und so abgeglichen, daß das Galvanometer stromlos ist, w_1 und w_2 sind selbst wieder, und zwar gleichseitige, Vierecke, sodaß, wenn jetzt in den Querecken B und D des einen von ihnen, w_2, der Hauptstrom eingeführt wird, dies mangels einer Spannungsdifferenz in B und D keinen direkten Einfluß hat; wohl

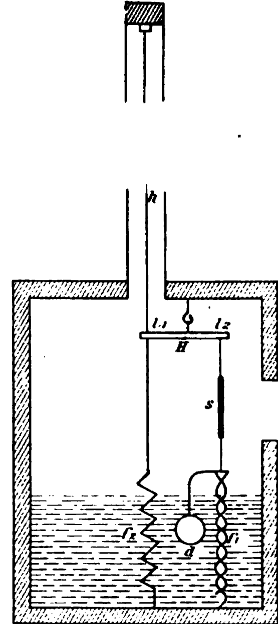
[1] J. JOUBERT, C. R. **91.** 161. 1880; Ann. Éc. norm. (2) **10.** 131 u. 145. — [2] LIPPMANN, C. R. **98.** 1256 u. 1534. 1884; vgl. auch CARPENTIER, ebda. 1376. — [3] RAAB, El. Ztschr. 1886. p. 181. — [4] LALANDE, ebenda. — [5] PAALZOW u. H RUBENS, WIED. Ann. **37.** 529. 1889.

aber einen indirekten durch die Widerstandsänderung infolge Erwärmung; es erfolgt also ein Ausschlag, und zwar, ob der Hauptstrom + oder —, konstant oder wechselnd (Telephon u. s. w.) ist, stets nach derselben Seite. *D* und *G* sind Schleifkontakte zur bequemen Abgleichung. Die Methode ist äußerst empfindlich und namentlich für schwache Wechselströme geeignet.

6. Ausdehnungsmethode. Auch hier ist es eine Folge der Erwärmung, und zwar die Verlängerung des Leiters, welche gemessen wird. Die Methode



Figur 94.



Figur 95.

ist zuerst von HANKEL[1], dann von HERTZ[2] vorgeschlagen worden und hat neuerdings zu so zahlreichen Konstruktionen, namentlich auch technischen, die den Namen „Hitzdrahtstrommesser" erhalten haben, geführt, daß hier nur einige kurz erwähnt werden können; die Verlängerung wird meist durch Hebel und Zeiger vergrößert:

CARDEW[3] (feiner Platindraht, wegen der Aichung vgl. ZICKLER).

HUNTER[4]: zur Elimination äußerer Temperatureinflüsse dient ein am andern Ende des Hebels mündender stromloser Draht.

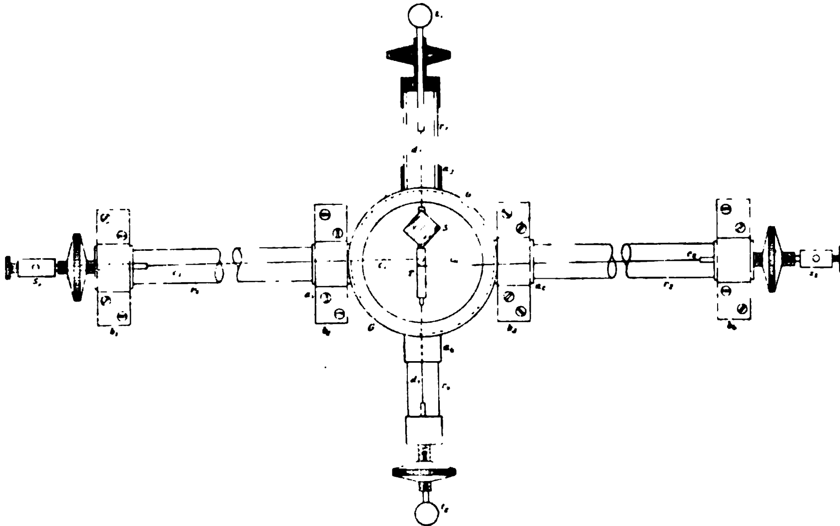
FRIESE[5]: Hitzdraht-Spiegelinstrument (Figur 95): *h* Hitzdraht, die Feder f_2 verkürzt sich, die Feder f_1, die unten fest ist, tordiert sich infolgedessen, die Drehung des Spiegels *s* wird gemessen.

EBERT[6]: Hitzdrahtampèremeter für hochfrequente und hochgespannte Ströme (Figur 96): c_1 und c_2 sind zwei feine Konstantendrähte, die sich, wenn durch s_1 und s_2 der Strom geschickt wird, ausdehnen und dadurch, vermöge der Torsionskraft der Stahldrähte d_1 und d_2 den Messingzylinder und den an ihm sitzenden Spiegel *s* drehen; bei 2·44 m Skalenabstand ergaben 1·73 Milliampère 1 mm Ausschlag.

[1] W. HANKEL, POGG. Ann. **75.** 206. 1848. — [2] H. HERTZ, Ztschr. f. Instrumentenk. **3.** 17. 1883. — [3] CARDEW, Ztschr. f. El. **2.** 241. 1884. ZICKLER, Zentralbl. f. El. 1886. p. 500. — [4] HUNTER, Lum. él. **53.** 34. 1894. — [5] FRIESE, El. Ztschr. **16.** 726. 1895. — [6] H. EBERT, WIED. Ann. **65.** 771. 1898.

Ferner: SCHWINNING[1], GAIFFE und MEYRAN[2], OLIVETTI[3].

7. Kalorimetrische Methode. Wirkliche Messung der durch den Strom in dem Leiter erzeugten Wärme mit dem Kalorimeter; sehr umständlich, wenn alle Fehlerquellen ausgeschlossen werden sollen, überdies höchstens von der Genauigkeit der Kenntnis des Wärmeäquivalents, das in die Rechnung eingeht. Nach dem Vorgange von JOULE[4] neuerdings u. a. von DIETERICI[5], H. F. WEBER[6], JAHN[7], FLETCHER[8], EDELMANN[9], CAMICHEL[10] (Quecksilber-Ampèremeter) konstruiert worden.



Figur 96.

8. Optische Methode. Sie beruht auf der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes bei Durchgang durch eine im Stromfelde befindliche Flüssigkeit, am besten Schwefelkohlenstoff, event. Wasser; man muß zu diesem Zweck die VERDETsche Konstante, d. h. den Drehungswinkel bei der Potentialdifferenz 1 zwischen den Schichtenden und die Beziehung dieser Differenz zur Stromstärke in der benutzten Stromspule kennen; man vgl. hierüber den Art. „Beziehungen des Magnetismus zum Licht". Die Methode ist natürlich nur für starke Ströme anwendbar, ihrer Einfachheit halber aber sehr zu empfehlen[11].

Eine Modifikation wäre die von D'ARSONVAL[12] vorgeschlagene Anwendung des KERRschen Phänomens, d. h. der Reflexion an einem Elektromagneten.

---

[1] SCHWINNING, Inaug.-Diss. Rostock 1898. — [2] GAIFFE u. MEYRAN, C. R. **122.** 990. 1895. — [3] OLIVETTI, Nuov. Cim. (5) **1.** 360. 1901. — [4] J. JOULE, Rep. Brit. Ass. 1867. p. 512. — [5] C. DIETERICI, WIED. Ann. **33.** 417. 1888. — [6] H. F. WEBER, Zür. Vierteljahrsschr. **22.** 273. 1877; Abs. elektr. u. kalor. Messungen. Zürich 1878. — [7] JAHN, WIED. Ann. **25.** 49. 1885. — [8] FLETCHER, Phil. Mag. (5) **20.** 1. 1885. — [9] M. TH. EDELMANN, El. Ztschr. **12.** 98. 1891. — [10] CAMICHEL, Écl. él. **12.** 385. 1897. — [11] Vgl. z. B. KOEPSEL, WIED. Ann. **26.** 456. 1885. — [12] D'ARSONVAL, Bull. int. él. **7.** 261. 1890.

Apparate und Methoden zur Bestimmung von Widerständen und Leitungsfähigkeiten.

Von L. GRAETZ.

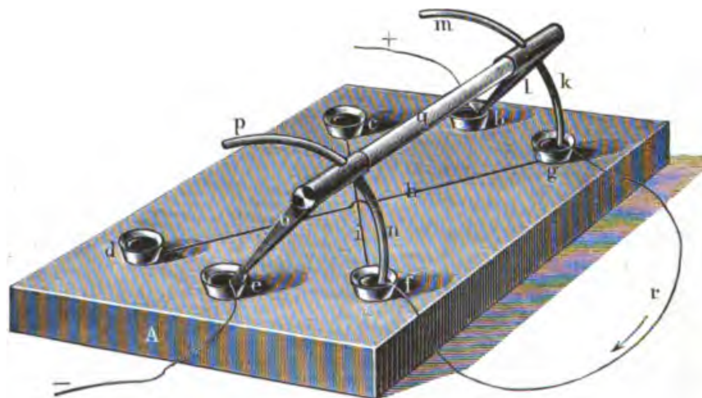
(Die Literatur ist bis November 1902 berücksichtigt.)

A. Hilfsapparate zur Messung von Widerständen.

Die Messung von elektrischen Widerständen erfordert einige Hilfsapparate, welche in den meist gebrauchten Formen hier zunächst zusammengestellt werden sollen.

I. Kommutatoren und Gyrotrope.

Häufig entsteht bei Messungen die Anforderung, die Stromrichtung in einem Leiter rasch umzukehren. Die Apparate, welche dies durch eine oder wenige Bewegungen auszuführen gestatten, nennt man Kommutatoren oder Gyrotrope.



Figur 97.

1. Der einfachste und am meisten benutzte dieser Apparate ist der POHLsche Kommutator von dem Figur 97 eine Abbildung gibt. Er besteht aus einem Brett aus trockenem Holz (oder Ebonit oder Paraffin), in welches sechs kleine Gefäße aus Ebonit eingesetzt sind, die mit Quecksilber gefüllt werden. Ein beweglicher Bügel *g* aus Glas enthält an beiden Seiten drei Füße aus Metall, von denen die mittelsten dauernd in die mittelsten Quecksilbernäpfe eintauchen, während von den beiden andern Paaren durch Umlegen des Bügels je das eine oder das andere Paar eintauchen. Je zwei diametral gegenüberliegende Näpfe *c*, *f* und *d*, *g* sind durch einen auf dem Brett liegenden Draht *h* bezw. *i* verbunden. Die Pole der Batterie werden mit den mittleren Näpfen *b* und *c* verbunden, derjenige

Leiter *r*, in dem der Strom kommutiert werden soll, mit den Näpfen *g* und *f* (oder auch *c* und *d*). Bei der einen Lage des Bügels *g* geht dann der Strom der Reihe nach durch

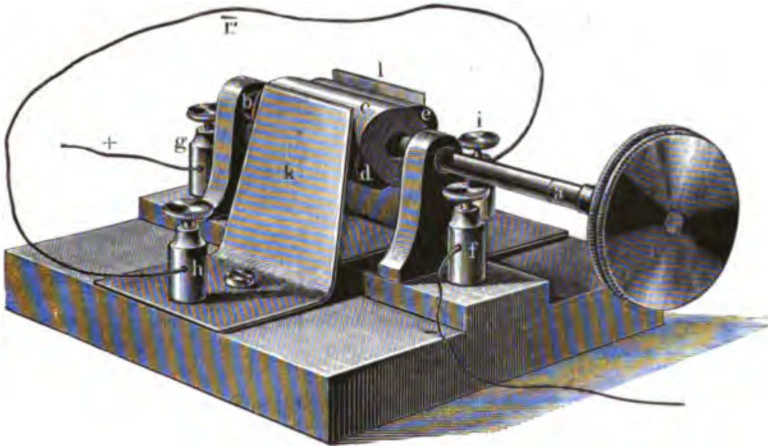
$$blkg \rightarrow r \rightarrow fnoc \quad ,$$

bei der andern Lage durch

$$blmcf \rightarrow r \rightarrow ghdpoc \quad ,$$

also durch *r* einmal in der Richtung von *g* nach *f*, das andere Mal in der Richtung *f* nach *g*[1].

2. Der Gyrotrop von Foucault ist in Figur 98 abgebildet. Derselbe besitzt eine drehbare Achse *a*, auf welcher ein Ebonitzylinder *c* sitzt. Dieser trägt

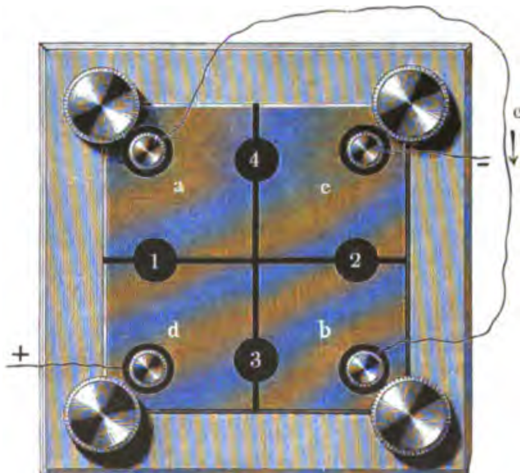


Figur 98.

zwei metallische Wülste *d* und *e*, welche die Metallfedern *k* und *l* berühren können. Die Achse *a* ist in der Mitte unterbrochen, sodaß die beiden Hälften isoliert sind. Die vordere Hälfte steht mit *d*, die hintere mit *e* in Berührung. Die Pole der Batterie stehen mit *g* und *f* und dadurch mit *e* bezw. *d* in Berührung. Der Leiter, in welchem der Strom umgekehrt werden soll, ist durch *h* und *i* mit *k* und *l* verbunden. Die Wirkungsweise des Apparates erhellt dann aus der Figur von selbst.

3. Stöpselumschalter, wie einer in Figur 99 gezeichnet ist.

Vier voneinander isolierte Messingplatten sitzen auf einem Brett. Mit der Batterie werden *c* und *d*, mit der Leitung, in der der Strom umgekehrt werden soll, *a* und *b* verbunden. Je nachdem man dann in die Löcher 1 und 2 oder in die Löcher 3 und 4 Stöpsel einschaltet, geht der Strom durch *e* in der einen oder andern Richtung.



Figur 99.

[1] Über Veränderungen an dieser Wippe s. Rouland, La Nature Nr. 923. 1891; Beibl. **15.** 360. 1891; Emmelt, Beibl. **21.** 160. 1897.

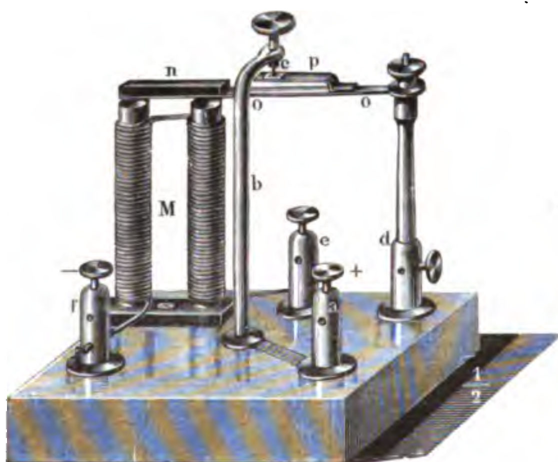
Indem man eine ganze Anzahl Quer- und Längsschienen durch kreisförmige Löcher unterbricht und nach Belieben durch Stöpsel die Unterbrechungen schließt, kann man bequem eine Reihe von Apparaten mit anderen verbinden oder von ihnen trennen. In der Telegraphie sind derartige Umschalter vielfach in Gebrauch [1].

II. Stromunterbrecher.

Um den Strom in einer Leitung rasch einmal oder oft hintereinander zu unterbrechen, werden Stromunterbrecher angewendet.

Für einmalige Stromöffnung oder Stromschließung läßt man am einfachsten die Enden der Leitung in zwei Quecksilbernäpfe tauchen, die man durch einen beweglichen Metallbügel verbindet. Oder man benutzt ein federndes Blech als Stromleitung, welches in Quecksilber eingetaucht wird, wenn man Stromschluß machen will. Oder man benützt den von DU BOIS-REYMOND angegebenen Stromschlüssel, ein an einem Griff befestigtes Messingstück, welches sich mit Reibung zwischen zwei Messingklötzen hinein- oder aus ihnen herausdrehen läßt, welche selbst den Strom zu- oder abführen.

Zur Unterbrechung starker Ströme muß man dafür sorgen, daß die Trennung der beiden Metallflächen, welche den Strom unterbrechen sollen, sehr rasch und weit vor sich geht, damit der entstehende Lichtbogen zwischen den Kontaktstellen rasch abreißt. Die für solche Ströme jetzt üblichen Formen der Ausschalter sind in den Verzeichnissen der Elektrizitätsfirmen enthalten [2].



Figur 100.

Bei starken Strömen werden auch zuweilen selbsttätige Maximalstromausschalter benutzt, welche den von einer Stromquelle zu entnehmenden oder den in einen Apparat zu sendenden Strom selbsttätig nicht über eine gewisse Grenze steigen lassen. Einfache Apparate dazu sind die Bleisicherungen, welche abschmelzen, wenn der Strom die gewünschte Stärke überschreitet. Komplizierter, aber nach jeder Unterbrechung ohne weiteres wieder in Stand zu setzende Apparate dafür sind die elektromagnetischen Maximalausschalter, bei denen ein Elektromagnet, wenn er den Maximalstrom erhält, selbsttätig einen Anker soweit bewegt, daß dadurch ein bewegliches Kontaktstück dauernd außer Kontakt gesetzt wird [3].

Zu oft wiederholten Unterbrechungen benutzt man den NEEFschen Hammer Figur 100, bei welchem eine Stahlfeder *o p n* durch einen Elektromagneten *M* angezogen oder losgelassen werden kann und bei dieser Bewegung den Strom unterbricht und schließt, der durch die Spitze *c* in die Feder eintritt und selbst

---

[1] Umschalter für den Schulunterricht: E. GRIMSEHL, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **5.** 198. 1892. E. UHLICH, ibid. **10.** 244. 1897. H. KUHFAHL, ibid. **13.** 85. 1900. — [2] ALLGEMEINE ELEKTRIZITÄTSGESELLSCHAFT (A.E.G.) in Berlin, SIEMENS & HALSKE in Berlin, SCHUCKERT in Nürnberg, VOIGT u. HÄFFNER in Frankfurt a. M. u. a. S. auch H. MÜLLER, Elektrot. Ztschr. **19.** 69. 1898. — [3] S. die Verzeichnisse derselben Gesellschaften. Ein derartiger Laboratoriumapparat für Akkumulatoren: H. EBERT, WIED. Ann. **47.** 349. 1892. Einen Maximumausschalter, der durch das Glühen eines Drahtes durch JOULEsche Wärme einen Faden abbrennt, beschreibt F. OETTEL, Ztschr. f. Elektrochemie **2.** 317. 1895.

um den Elektromagneten geführt wird, sodaß die Schließungen und Öffnungen selbsttätig in rascher Folge geschehen. In *d* und *f* werden die Drähte vom Element, in *a* und *e* wird derjenige Draht eingeklemmt, in welchem der Strom unterbrochen werden soll[1].

Ein anderer, zu demselben Zweck dienender Apparat ist der Stimmgabelunterbrecher. Derselbe besteht aus einer Stimmgabel, zwischen deren Zinken eine Drahtrolle mit Eisenkern angebracht ist. Ein Strom wird in die Biegung der Stimmgabel eingeleitet, durchläuft eine Zinke derselben, welche einen Platindraht als federnden Kontakt trägt und geht durch diesen Platindraht, wenn er auf seiner Unterlage, die mit der Drahtrolle verbunden ist, aufliegt, in die Drahtrolle. Durch die elektromagnetischen Kräfte werden die Zinken der Stimmgabel einander genähert, wodurch der Strom unterbrochen wird und nun schwingt die Gabel mit ihrer eigenen Schwingungszahl und öffnet und schließt den Strom der Rolle. Wenn man noch eine andere Platinspitze an der andern Zinke anbringt, so kann man diese in Quecksilber tauchen lassen und dadurch einen zweiten Stromkreis im gleichen Tempo öffnen und schließen lassen[2].

Saitenunterbrecher. Sehr regelmäßige und bequem zu regulierende Unterbrechungen gehen die Saitenunterbrecher, bei denen ein von einem Strom durchflossener dünner Draht (Saite aus Eisen, Kupfer, Messing oder dgl.) einen oder mehrere Ansätze aus Platin trägt, die in Quecksilber eintauchen und die Stromzuführung vermitteln. Durch Annäherung eines Magnetpols kann man den durchströmten Draht so anziehen, daß der Platinstift aus dem Quecksilber tritt, wodurch Stromöffnung und dann durch das Schwingen der Saiten regelmäßige Unterbrechungen stattfinden. Man kann auf diese Weise langsame, aber auch rasche Unterbrechungen — bis 1000 pro Sekunde und mehr — erhalten[3].

Läßt man einen Draht Torsionsschwingungen ausführen, so kann man auf dieselbe Weise sehr langsame Unterbrechungen erzeugen[4].

Einen Pfeifenunterbrecher, bei dem eine unter Wasser angeblasene Zungenpfeife mit ihrer Zunge die Kontakte öffnet und schließt, beschreibt GRIMSEHL[5].

Die hauptsächlich für Induktorien benutzten Unterbrecher sind in dem betreffenden Kapitel des Handbuchs beschrieben.

III. Rheostaten.

Die Rheostaten sind Apparate, welche gestatten, durch einfache Operationen Widerstände in einen Stromkreis rasch einzuschalten, oder aus ihm auszuschalten. Sie enthalten alle Widerstände, gewöhnlich in Form von Drähten, und zwar abgemessene Widerstände, wenn sie zu quantitativen Vergleichungen benutzt werden sollen, oder Widerstände von unbekannter bezw. nicht genau konstanter und

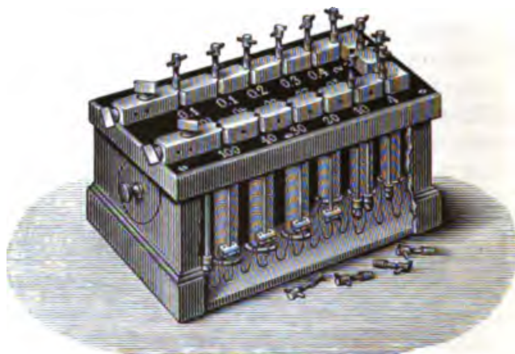
[1] Bei der genauen Theorie der Unterbrecher kommen wesentlich die Verzögerungsvorgänge durch die Selbstinduktion, Magnetisierung, ferner bei Quecksilberkontakten die stehenden Wellen auf dem Quecksilber in Betracht. s. V. DVOŘAK, WIED. Ann. **44**. 344. 1891. — [2] Über Anordnungen für sehr regelmäßige Unterbrechungen durch die Stimmgabel s. SILVANUS THOMPSON, Phil. Mag. (5) **22**. 216. 1886; ferner W. G. GREGORY, Phil. Mag. (5) **28**. 490. 1896. V. DVOŘAK, Wien. Ber. (2) **98**. (Ia) 55. 1889; Ztschr. f. Instrumentenk. **11**. 423. 1891; **12**. 197. 1892. Über Regulierung der Unterbrechungszahl: R. KÖNIG, POGG. Ann. **157**. 621. 1886. F. NEESEN, Elektrot. Ztschr. **8**. 188. 1887. Über Unterbrecher für physiologische Zwecke: J. BERNSTEIN, Untersuchungen über den Erregungsvorgang im Nerven- und Muskelsystem. Heidelberg 1871. W. ENGELMANN, Archiv f. ges. Physiologie **52**. 105. 1892. — [3] F. NIEMÖLLER, WIED. Ann. **6**. 302. 1879. M. WIEN, WIED. Ann. **42**. 593. 1891; **44**. 683. 1891. M. J. PUPIN; SILL. Journ. (3) **45**. 325. 1893. W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chemie **14**. 622 1898. H. RUBENS, WIED. Ann. **56**. 27. 1895. L. ARONS, WIED. Ann. **66**. 1177. 1898; **67**. 682. 1899. J. L. R. MORGAN, Journ. Am. Chem. Soc. **22**. 26. 1900. K. HONDA u. S. SHIMIZU, Phys. Ztschr. **2**. 371. 1901. — [4] A. ELSAS, WIED. Ann. **37**. 675. 1883. — [5] E. GRIMSEHL, Phys. Ztschr. **1**. 323. 1900.

bekannter Größe, welche nur als Ballastwiderstände gebraucht werden, um dem Strom in einem Stromkreis eine bestimmte Stärke zu geben. Zu den Rheostaten letzterer Art sind jetzt die früher viel gebrauchten Walzenrheostaten zu rechnen, bei denen der Draht auf einem Zylinder von Marmor oder Serpentin schraubenförmig aufgewunden ist. Durch Drehung des Zylinders verschiebt sich ein Kontaktröllchen längs des Drahtes und bringt dadurch verschiedene Drahtlängen in den Stromkreis. Der variable Widerstand dieses Kontaktröllchens macht den Rheostaten im allgemeinen für genaue Messungen unbrauchbar. Dagegen ist er sehr praktisch zur Einschaltung von Ballastwiderständen mäßiger Größe.

Der Rheostat von POGGENDORFF[1] ist ein auch zu Messungen geeigneter Apparat. Er besteht aus zwei ausgespannten, gleichmäßig dicken Drähten, welche durch zwei enge Löcher eines verschiebbaren, eisernen, mit Quecksilber gefüllten



Figur 101.



Figur 102.

Gefäßes gehen. Durch Verschieben dieses Kontaktes kann man mehr oder weniger lange Stücke dieser Drähte in einen Stromkreis einschalten. Auch dieser Apparat ist nur für verhältnismäßig kleine Widerstände geeignet.

Für stärkere Ströme werden die Ballastwiderstände jetzt gewöhnlich in Formen angewendet, wie sie Figur 101 zeigt[2]. Die Drähte aus Konstantan oder anderen Legierungen haben verschiedenen Querschnitt, je nach der Stärke der Ströme, die sie auszuhalten haben[3]. Oder man nimmt Bleche oder Siebe aus Konstantan, welche frei oder in durchlöcherten Kästen stehen, um die Stromwärme leicht an die Luft abzugeben.

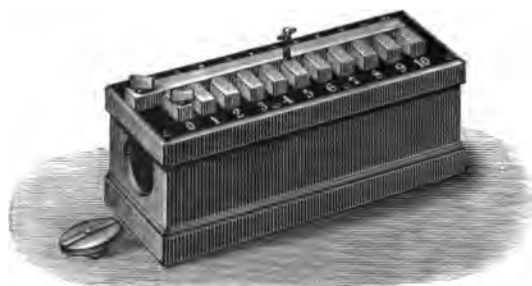
Um beliebig große und genau zu messende Widerstände durch Rheostaten in Stromkreise einzuführen, bedient man sich der zuerst von W. SIEMENS eingeführten Widerstandskästen oder Stöpselrheostaten. Dieselben bestehen (Figur 102) aus einem Kasten, in welchem eine Anzahl abgemessener Widerstände in Form von Drahtrollen angebracht sind. Die zwei Enden jeder Rolle sind durch dicke Kupferstreifen an je zwei aufeinanderfolgenden, dicken Messingklötzen befestigt, welche auf dem Deckel des Kasten aufsitzen[4]. Durch Einstecken eines Messingstöpsels[5] zwischen zwei solche Messingklötze wird die betreffende Drahtrolle aus dem Stromkreis ausgeschaltet, da der Strom dann nur durch die fast widerstandslosen Messingklötze geht. Durch das Herausnehmen dieses Stöpsels wird um-

[1] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **52.** 511. 1841. — [2] S. die Verzeichnisse der oben erwähnten Firmen. — [3] Etwas andere Anordnungen s. CANCE, Séance de la Soc. franc. de Physique p. 137. 1893. — [4] Über die Widerstände dieser Streifen s. E. DORN, WIED. Ann. **22.** 558. 1884. — [5] Die Stöpsel haben Widerstände, die im Minimum $^1/_{20000}$ bis $^1/_{25000}$ Ohm betragen; s. F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **60.** 333. 1897.

gekehrt der betreffende Widerstand in den Stromkreis eingeschaltet. Die Widerstandsrollen werden gewöhnlich bifilar gewickelt, damit sie sowohl für Gleichströme, wie für Wechselströme verwendbar seien. Da bei der bifilaren Wickelung je zwei Schichten übereinander liegen, an denen bei Stromdurchgang Potentiale von entgegengesetzten Zeichen vorhanden sind, so besitzen namentlich größere Rollen erhebliche Kapazität. Man vermeidet dies und erlangt doch den Vorteil bifilarer Anordnung (keine Selbstinduktion), wenn man die sogenannte CHAPERONsche [1] Wickelung verwendet, bei der man eine kurze Lage wickelt und in der nächsten Lage die Windungsrichtung umkehrt. Die Widerstände werden jetzt gewöhnlich aus Manganin, zuweilen aus Konstantan hergestellt. Konstantan hat die Zusammensetzung 60 Cu, 40 Ni, Manganin die Zusammensetzung 84 Cu, 12 Mn, 4 Ni. Da es an der Luft oxydiert, wird es mit Schellack bestrichen [2]. Zur Erzielung der Unveränderlichkeit werden die Drähte vorher auf 100° erwärmt [3]. Das Manganin hat einen äußerst geringen Temperaturkoëfficienten für die Leitungsfähigkeit, sodaß sich sein Widerstand fast gar nicht mit der Temperatur ändert [4].

In den Widerstandskästen von SIEMENS und HALSKE sind in den einzelnen Dekaden gewöhnlich Rollen von der Größe 1, 1, 2, 5, wodurch man alle Widerstände von 0·1—10000 Ohm, um je 0·1 Ohm fortschreitend, bilden kann. Bei anderen Rheostaten von HARTMANN und BRAUN schreiten die Widerstände in der Reihenfolge 1, 2, 3, 4, 10 u. s. w. fort, wodurch man, bei derselben Zahl von Rollen, imstande ist, jede Einheit einer höheren Dekade mit der Summe der Rollen in der nächst niederen Dekade direkt zu vergleichen (z. B. 100 mit 10 + 20 + 30 + 40). Bei genauen Rheostaten sollen Thermometer eingeführt werden können [5].

Da für genaue Messungen, insbesondere bei kleinen Widerständen, der Widerstand der Stöpsel nicht ganz zu vernachlässigen ist und die einzelnen Stöpsel nicht genau gleiche Widerstände haben, so werden für diese Zwecke sogen. Dekadenwiderstände konstruiert, welche nur einen einzigen Stöpsel von sehr geringem Widerstand besitzen. Dieselben bestehen (Figur 103) aus zehn gleichen Rollen, z. B. von je 0·1 Ohm, welche wieder mit ihren Enden an je zwei nebeneinanderliegende Messingklötze befestigt sind. Diese sind aber parallel einer langen Mittelschiene auf dem Deckel des Kastens angebracht, in welche der Strom eingeführt wird, und welche durch den Stöpsel mit einem der zehn Klötze verbunden wird. Dann durchläuft der Strom alle Rollen bis zu diesem Klotz und kehrt durch die lange Schiene zurück.



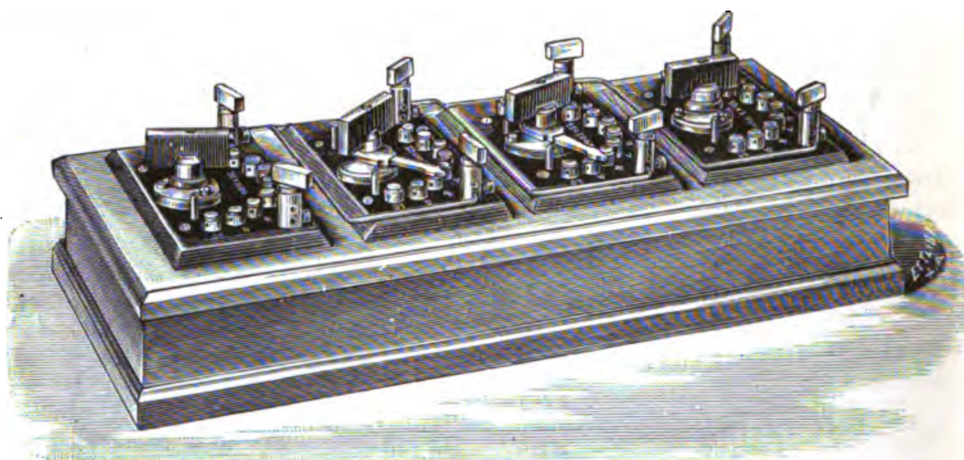
Figur 103.

Die Einschaltung der Widerstände durch einen Stöpsel ist naturgemäß mit größerem Zeitaufwand verbunden. Deswegen werden die Widerstandskasten, namentlich bei Dekadenwiderständen, jetzt häufig als Kurbelrheostaten gebildet,

[1] CHAPERON, C. R. 108. 799. 1889. — [2] Die Drähte für die Widerstandsrollen sind gewöhnlich umsponnen. Über die Anwendung nackter Drähte s. F. W. BURSTALL, Phil. Mag. 42. 209. 1896. — [3] E. WIECHERT, WIED. Ann. 52. 67. 1898. — [4] K. FEUSSNER u. ST. LINDECK, Ztschr. f. Instrumentenk. 15. 394. u. 425. 1895. Eine ausführliche Untersuchung über die für Widerstände geeigneten Legierungen gibt K. FEUSSNER, Elektrikerkongreß, Frankfurt a. M. 1892. p. 94; Beibl. 17. 1082. 1893. Über neuere Platinsiliziumwiderstände von W. C. HERÄUS s. F. HABER, Ztschr. f. Elektrochemie 7. 269. 1900. — [5] Über Präzisionsrheostaten s. M. TH. EDELMANN, Elektrot. Ztschr. 21. 807. 1900.

bei denen eine Kurbel mit sicherem Kontakt auf Metallplatten schleift, welche die Enden der einzelnen Widerstände der Dekade sind[1]. Figur 104 zeigt einen solchen Kurbelrheostaten von HARTMANN und BRAUN mit 4 Dekaden von 10×1, 10×10, 10×100 und 10×1000 Ohm, die durch die Kurbeln eingeschaltet werden können.

Für sehr große Widerstände, von 1 bis zu 100 Millionen Ohms kann man Metalldrähte nicht gut verwenden, da die Drähte zu lang oder zu dünn und jedenfalls zu kostspielig sein würden. Für diese Zwecke, wenn es sich nicht um Präzisionswiderstände handelt, ist ein einfaches Verfahren der Herstellung von PHILLIPS[2] angegeben worden. Man zieht auf einer Platte von



Figur 104.

Ebonit oder mattem Glas mit dem Bleistift eine Linie. Diese hat sehr bedeutenden Widerstand. Man verbindet diese Enden mit Elektroden und überstreicht sie mit Lack. Der Widerstand ändert sich allerdings etwas mit der Zeit, ist aber von der Temperatur wenig abhängig[3]. Von SIEMENS und HALSKE wurden solche Widerstände bis 100 Millionen Ohm hergestellt, die aus einem Ebonitzylinder bestehen, auf welchem eine spiralförmige Nut sich befindet, die mit Graphit eingerieben ist[4].

Eine andere Anordnung der Widerstandskästen, durch welche man leicht Bruchteile von Widerständen messen kann, hat W. THOMSON angegeben.[5] Bei dieser werden die Rollen durch die Stöpsel nicht hintereinander, sondern nebeneinander in den Stromkreis eingeschaltet. Zu dem Zwecke sind die unteren

[1] A. RAPS, Ztschr. f. Instrumentenk. **16.** 24. 1896. K. STRECKER, Mitteil. aus dem Telegraphischen Ingenieurbureau des Reichspostamts p. 119. 1896. SIEMENS & HALSKE, Elektrot. Ztschr. **17.** 100. 1896. R. FRANKE, Elektrot. Ztschr. **22.** 275. 1901. BROS. GAMBRELL, The Electrician **42.** 837. 1899 benutzten statt einer Kurbel eine Zugstange mit Schleifkontakt. W. KNOBLOCH, Elektrot. Ztschr. **23.** 132. 1902. — [2] PHILIPS, Phil. Mag. Juli 1870. — [3] W. M. MORDAY, Phil. Mag. **42.** 450. 1896. — [4] Die Vorschläge, Mischungen von Leitern und Isolatoren als Material für große Widerstände zu nehmen, haben wohl keine praktische Benutzung erfahren. F. J. SMITH, Phil. Mag. (5) **35.** 210. 1893 (Graphit mit Gips oder Glas). J. FLEMING, Lum. él. **47.** 448. 1893 (Graphit mit Teer). W. C. HERÄUS, Ztschr. f. Elektrochemie **6.** 43. 1899 (Platin mit Ton). F. B. FAWCETT (Phil. Mag. **46.** 500. 1898) will die metallischen Häutchen, die von der Kathode aus durch Zerstäubung niedergeschlagen werden, benutzen, namentlich Widerstände aus Gold und Platin, ein Vorschlag, der schon früher von KUNDT gemacht wurde, der aber noch nicht praktisch brauchbar zu sein scheint. O. N. ROOD, SILL. Journ. (4) **12.** 91. 1901. — [5] J. C. MAXWELL, Treatise **1.** 491. Deutsche Ausgabe. Eine ähnliche Anordnung s. F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **31.** 600. 1887. W. u. M. STINE, SILL. Journ. (4) **5.** 124. 1898.

Enden aller Rollen mit einer gemeinschaftlichen Messingschiene verbunden. Die oberen Enden laufen in getrennte Messingklötze aus, welche durch Stöpsel mit einer zweiten Messingschiene verbunden werden können, die als zweite Stromzuleitung dient. Je mehr Stöpsel eingeschaltet sind, deso mehr Rollen sind nebeneinander geschaltet, desto kleiner ist der Widerstand des Kastens. Nach den KIRCHHOFFschen Gesetzen ist der reziproke Wert des Gesamtwiderstandes gleich der Summe der reziproken Werte der einzelnen Widerstände.

Sind also z. B. die Rollen $w_1 = 10$ Ohm und $w_2 = 50$ Ohm eingeschaltet, so ist

$$\frac{1}{w} = \frac{1}{w_1} + \frac{1}{w_2} = \frac{1}{10} + \frac{1}{50} = \frac{6}{50} \quad ,$$

also

$$w = \frac{50}{6} = 8{\cdot}3333 \text{ Ohm} \quad .$$

Für sehr große Stromstärken kann man als Widerstände Röhren aus Messing nehmen, welche mit Wasser gefüllt sind oder in denen ein Wasserstrom zirkuliert, um das Glühen zu vermeiden.[1]

Um mit den hohen Spannungen, welche in den städtischen Zentralen jetzt herrschen, Labaratoriumapparate, die wenig Strom erfordern, betreiben zu können, muß man Starkstromrheostaten vorschalten. Derartige Metallrheostaten sind oben angegeben. Zweckmäßig benutzt man dafür auch Glühlampenrheostaten[2], bei denen man gewöhnliche Glühlampen, die Widerstände von 100 bis 200 Ohm haben, hinter oder nebeneinander schaltet.

Auch Flüssigkeitsrheostaten eignen sich dazu. Diese bestehen aus einem Glas mit Wasser oder Sodalösung, in welche ein Kohlenstift als Anode, ein Blechzylinder oder -kegel[3] als Kathode eintaucht.

IV. Widerstandseinheiten.

Um Widerstände mit der Einheit des Widerstands, 1 Ohm, zu vergleichen, benutzt man Widerstandsetalons, welche genau 1 Ohm Widerstand haben. 1 Ohm ist gesetzlich definiert als der Widerstand einer Quecksilbersäule von 0^0, deren Länge bei durchweg gleichem Querschnitt 106·3 cm und deren Masse 14,4521 g beträgt, was einen Quadratmillimeter Querschnitt gleichgeachtet werden darf. Die genauen Widerstände werden daher durch Herstellung von Röhren mit gleichmäßigem Querschnitt und Ausmessung ihrer Länge L und der Masse G ihres Quecksilbers abgeglichen. Hat ein solches Rohr die Länge L und ist dasselbe mit G Gramm Quecksilber gefüllt, so ist also sein Widerstand[4]

$$W = \frac{14{\cdot}4521}{(1063)^2} \, \frac{L^2}{G} = 12{,}78982 \cdot 10^{-6} \frac{L^2}{G} \quad .$$

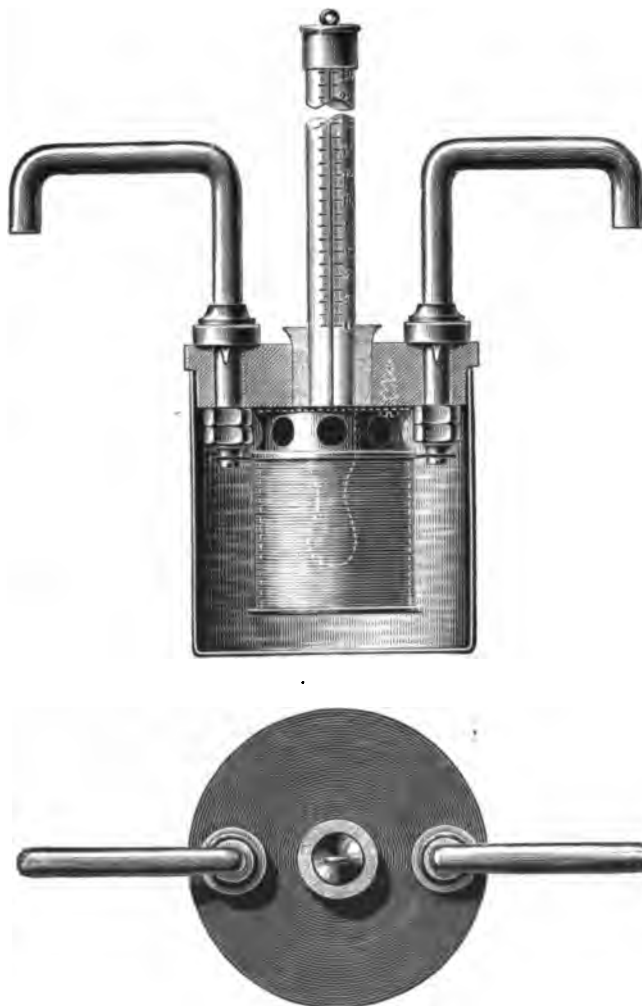
Die Kalibrierung der Rohre, die Ausmessung der Länge und der enthaltenen Quecksilbermasse wird in der Physikalisch technischen Reichsanstalt mit der größten Präzision ausgeführt. Der Ausbreitungswiderstand A an den Enden der Rohre, welche in weite Glasgefäße münden, von der Zuführung des Stromes an wird nach der Formel berechnet

$$A = 10^{-3} a \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

---

[1] A. KOEPSEL, Verh. phys. Ges. Berlin **9.** 55. 1898. — [2] S. z. B. K. STRECKER, Ztschr. f. d. phys. u chem. Unter. **11.** 8. 1898. — [3] LYON u. HENRY, Lum. él. **39.** 33. 1891. SEMP, ibid. **44.** 176. 1892. HIRSCHMANN, ibid. **51.** 429. 1898. R. ABEGG, Ztschr. f. Elektrochemie **8.** 43. 1902. — [4] W. JÄGER u. K. KAHLE, WIED. Ann. **64.** 456. 1898.

worin r_1, r_2 die Endradien und a ein Faktor ist, der sich theoretisch berechnen läßt[1]. Durch Vergleichung mit den Widerständen so ausgemessener Rohre werden sowohl von Drahtwiderständen wie von Quecksilberkopien der Widerstand möglichst genau bestimmt. Die Quecksilberkopien sind teils U-, teils W-förmig gebogen, sie werden im Vakuum gefüllt und zugeschmolzen. Ihr Widerstand, der genau 1 Ohm beträgt, wird stets bei 0° gemessen[2]. Die eigentlichen Gebrauchsnormaleinheiten, welche jetzt von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geliefert werden[3], bestehen (Figur 105) aus einer zylindrischen Büchse, welche mit Petroleum gefüllt ist, und einen Ebonitdeckel trägt. Im Innern der Büchse, im Petroleum, befindet sich der Widerstand, der aus Manganindrähten besteht, die auf einen hohlen Messingzylinder aufgewickelt sind. Das Petroleum kann durch Löcher im Innern der Büchse ebenfalls zirkulieren und dient dazu die durch den Strom erzeugte Wärme auszugleichen und so eine konstante, meßbare Temperatur hervorzubringen, die an einem durch den Deckel gesteckten und bis in die Mitte der Rolle reichenden Thermometer (in $^1/_{10}{}^0$ eingeteilt) abgelesen wird. Die Enden des Manganindrahtes sind durch Verschraubung und Silberverlötung an die durch den Deckel hindurchgehenden Zuleitungen befestigt, welche aus 7 mm starkem Kupferdraht gebogen sind. Diese werden in Quecksilbernäpfe zur Stromzuleitung getaucht. Die genaue Abmessung des Drahtes bis auf $^1/_{1000}$ % geschieht dadurch, daß namentlich bei geringeren Widerständen zu dem Hauptdraht parallel ein Nebenschlußdraht von großem Widerstand geschaltet wird, an dem die letzten Korrektionen der Länge vorgenommen werden.



Figur 105.

[1] E. DORN, Beiheft zur Ztschr. f. Instrumentenk. **13.** 1893. W. SHRADER, WIED. Ann. **44.** 222. 1896. — [2] W. JÄGER u. K. KAHLE, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **3.** 95. 1900. — [3] K. FEUSSNER, WIED. Ann. **40.** 139. 1890. K. FEUSSNER u. ST. LINDECK, Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **2.** 501. 1895; Beibl. **20.** 991. 1896.

In anderen Formen werden die Einheiten von SIEMENS & HALSKE[1] und anderen Firmen fabriziert, und stets von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt mit deren Normaleinheiten verglichen. Die Anwendung des Manganins für Normalwiderstände hat sich außerordentlich bewährt[2]. Draht- und Blechwiderstände aus Manganin ändern im Laufe von fünf Jahren ihren Widerstand nicht um $^1/_{1000}\,\%$. Zur Herstellung von Normalwiderständen von 0·1 Ohm und höheren werden Drähte benutzt, für Widerstände von 0·01 Ohm und kleineren werden Bleche aus Manganin von etwa 1 mm Dicke, 10 mm Breite und passender Länge verwendet[3]. Auch solche kleine Widerstände ändern im Laufe von Jahren ihren Wert nicht um 0·01 %. Die hohen Widerstände von 100 Ohm und darüber, die aus dünnem Draht hergestellt werden müssen, besitzen, weil sie kalt gezogen werden müssen, viel größere Härte, als die dicken Drähte für Widerstände von 1 und 10 Ohm, die nach dem Ziehen geglüht werden.

V. Meßbrücken.

Da die meisten Widerstandsmessungen nach der Methode der WHEATSTONEschen Brücke ausgeführt werden. so hat man für diesen Zweck besondere Apparate konstruiert, welche diese Messungen rasch und genau auszuführen gestatten.

Die einfache Meßbrücke besteht aus einem ausgespannten, gleichmäßig kalibrischen Draht[4] (aus Konstantan, Neusilber oder Nickelin) von gewöhnlich 1 m



Figur 106.



Figur 107.

Länge, der neben oder über einer Skala sich befindet. Auf ihm wird ein Laufkontakt verschoben und zwar bei den einfachen Apparaten mit der Hand.

Bei den feineren Meßbrücken ist dieser Laufkontakt durch eine Schraube grob und durch eine Mikrometerschraube fein verstellbar. Außerdem ist bei diesen Meßbrücken eine Ventilationseinrichtung angebracht, durch welche der Draht auf gleichmäßiger Temperatur erhalten werden kann, indem ihm die in ihm erzeugte JOULEsche Wärme entzogen wird.

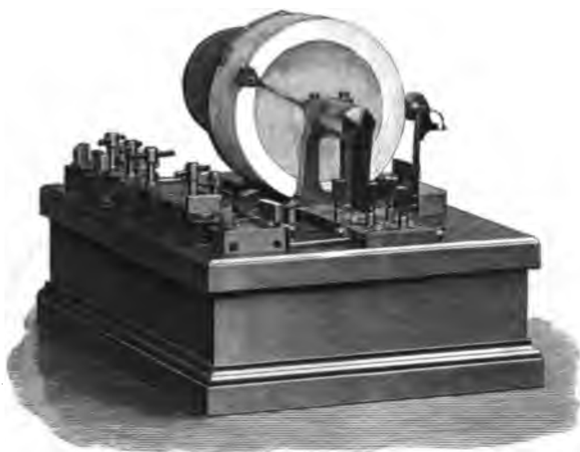
Die Skala ist bei diesen Meßbrücken gewöhnlich einfach in Millimeter geteilt. Zuweilen ist sie so geteilt, daß man direkt das Verhältnis der Längen der beiden Abschnitte des Drahtes ablesen kann.

---

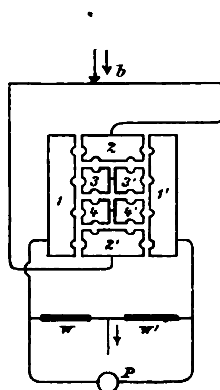
[1] A. RAPS, Ztschr. f. Instrumentenk. **16.** 22. 1896. — [2] W. JÄGER u. ST. LINDECK WIED. Ann. **65.** 572. 1898. — [3] S. O. WOLFF, Ztschr. f. Instrumentenk. **18.** 19. 1898. — [4] Über die Kalibrierung von Brückendrähten s. u. a. A. STROUHAL u. C. BARUS, WIED. Ann. **10.** 326. 1880. F. BRAUN, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **4.** 134. 1883. W. GIESE, WIED. Ann. **11.** 443. 1880. G. C. FOSTER, WIED. Ann. **26.** 246. 1885. F. HEERWAGEN, Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 170. 1887. E. H. GRIFFITHS, Proc. Cambr. Phil. Soc. **8.** Part 5 269. 1898.

Bei Anwendung von sehr empfindlichen Galvanometern in der Brücke bringt eine kleine Verschiebung des Gleitkontakts an der Brücke die Nadel des Galvanometers häufig schon über die Skala hinaus. Man verwendet für diesen Fall zweckmäßig eine Doppelbrücke[1], bei der parallel zu einem kleinen durch Kontakte einzugrenzenden Stück (von vielleicht 5—10 cm Länge) des einen Drahtes ein zweiter gleicher Draht (von 1 m Länge) geschaltet ist. Der Gleitkontakt bewegt sich auf dem zweiten Draht; kleine Verschiebungen auf diesem entsprachen nur dem 10.—20. Teile der Verschiebungen auf dem anderen Draht, der in gewöhnlicher Weise in die Brückenkombination eingeschaltet wird.

In anderen Fällen ist der Meßdraht nicht gerade ausgespannt, sondern kreisförmig oder spiralförmig aufgewunden. Bei dem Universalgalvanometer von SIEMENS & HALSKE, von dem Figur 106 die neue Form zeigt, während Figur 107 dasselbe Instrument von oben gesehen darstellt (mit eingezeichneten Schaltungsschematen) befindet sich der eigentliche Meßdraht am Rande der kreisförmigen



Figur 108.



Figur 109.

bezifferten Ebonitscheibe. Widerstände von 1, 10, 100, 1000 Ohm können durch die Stöpsel in den einen Zweig der Brücke eingeschaltet werden. Das Galvanometer ist von DEPREZscher Form.

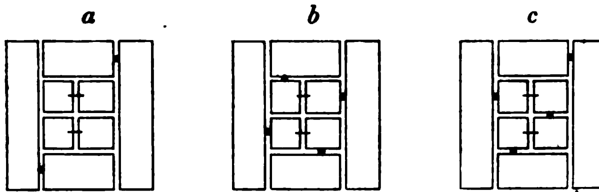
Bei den Brückenwalzen von HARTMANN und BRAUN, die von F. KOHLRAUSCH angegeben sind[2] (Figur 108), ist ein Meßdraht in zehn Windungen auf eine drehbare Walze aus Marmor (Ebonit, Holz) aufgewunden. Der Rand der Walze ist in 100 Teile geteilt. Eine Kontaktrolle, unter der sich der Draht durch Drehung der Walze verschiebt, gibt den Ableitungspunkt nach dem Draht. An den Achsen schleifen je eine Bürste. Die Lage des Drahtstückes wird in den Zehnern und Einern an einen festen Index, in den Hundertern an einer Teilung unter der Kontaktrolle abgelesen. Um die Länge des Drahtes nach Bedürfnis verändern zu können, sind beiderseitig je ein Zusatzwiderstand (4·5 mal so groß als der Widerstand des Drahtes) angebracht, welche nach Belieben auf der einen oder der anderen Seite des Drahtes oder auf beiden Seiten angeschaltet werden können. Dazu dient ein Stöpselkommutator wie in Figur 109, bei dem die Zusatzwiderstände zwischen 3 und 3′ bezw. 4 und 4′ angebracht wird. Dieselben lassen sich rechts oder links an den Brückendraht *b* anschalten und ebenso lassen sich durch den Kommutator die Widerstände *w* und *w*′, die verglichen

[1] S. z. B. die Preisverzeichnisse von EDELMANN. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **11.** 653. 1886; **56.** 177. 1895.

werden sollen, vertauschen. Die Figuren 110*a*, *b*, *c* zeigen die Verbindungen; bei Figur 110*a* sind die Zusatzwiderstände nicht benutzt, bei *b* sind sie beiderseitig, bei *c* einseitig angewendet[1].

In dem Fuß der Walzenbrücke sind gewöhnlich noch die Vergleichswiderstände, 1, 10, 100, 1000, angebracht.

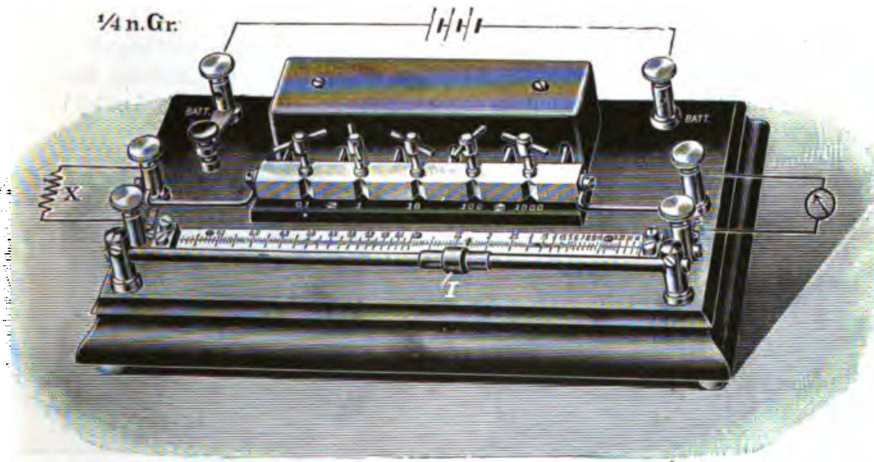
Bei einer anderen Anordnung für Zusatzwiderstände, die dem Meßdraht zugefügt werden können, von HARTMANN und BRAUN werden zu dem kreisrunden



Figur 110.

Meßdraht, der am Rande einer geteilten Scheibe liegt, durch Drehen einer Kurbel neue Zusatzwiderstände, jede gleich dem Meßdraht, in beliebigem Verhältnis zugeschaltet[2].

Die einfache Meßbrücke nach F. KOHLRAUSCH von HARTMANN und BRAUN Figur 111 enthält Widerstände von 0·1, 1, 10, 100, 1000 Ohm und einen ausgespannten Draht, welcher auf einer Skala liegt, die, wie oben erwähnt, das Ver-



Figur 111.

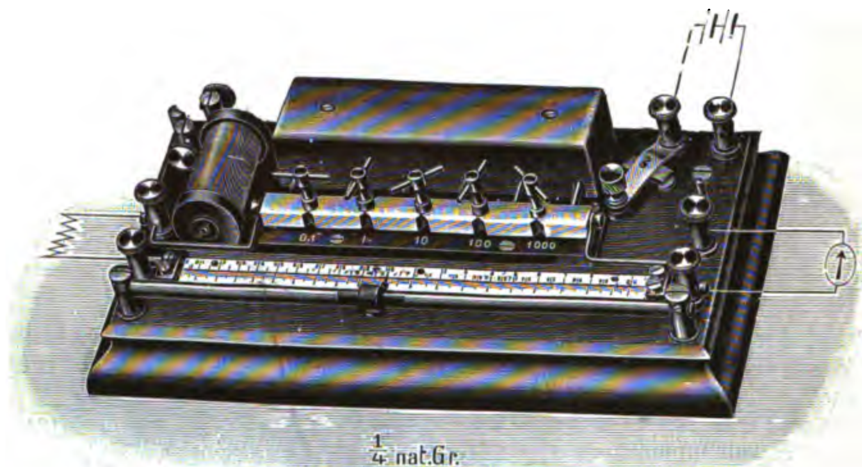
hältnis der Längen direkt gibt. Die Schaltung der Batterie des Widerstandes x und des Galvanometers ist in der Zeichnung angegeben. Bei der Universalmeßbrücke (Figur 112) nach F. KOHLRAUSCH ist außer den Widerständen und dem gespannten Draht noch ein kleiner Induktionsapparat links angebracht, sodaß diese Meßbrücke sowohl für Gleichströme wie für Wechselströme einfach zu verwenden ist. In letzterem Falle wird ein Telephon oder ein Elektrodynamometer in die Brücke eingeschaltet.

Man kann bei der WHEATSTONEschen Anordnung zur Vergleichung von Widerständen auch den Meßdraht mit variablem Kontakt vermeiden, indem man

---

[1] Siehe auch R. ABEGG, Phys. Ztschr. **1.** 179. 1900. H. C. PARKER, Proc. Am. Assoc. **49.** 74. 1900; Beibl. **26.** 969. 1902. — [2] TH. BRUGER, Phys. Ztschr. **3.** 374. 1902.

an Stelle des Meßdrahtes zwei Widerstände aus Rheostaten einschaltet, deren Größe, also auch deren Verhältnis bekannt ist. Durch Abgleichung mit einem weiteren Rheostaten wird dann das Verhältnis des zu bestimmenden zu dem letzteren Widerstand, gleich dem Verhältnis der ersteren beiden gemacht (gewöhnlich $^1/_1$ oder $^{10}/_1$ oder $^{100}/_1$ oder $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$). Diese drei Rheostaten



Figur 112.

werden häufig in einem Kasten mit den nötigen Verbindungen vereinigt[1]. So zeigt Figur 113 einen Universalwiderstandskasten, bei dem zwei gleiche Rheostaten von je 1, 10, 100 und 1000 Ohm und ein weiterer Rheostat (Abgleichswiderstand) von 0·1—1000 Ohm als drei Seiten der WHEATSTONEschen Brücke geschaltet sind. Den letzteren Abgleichwiderstand kann man auch, wie in der



Figur 113.



Figur 114.

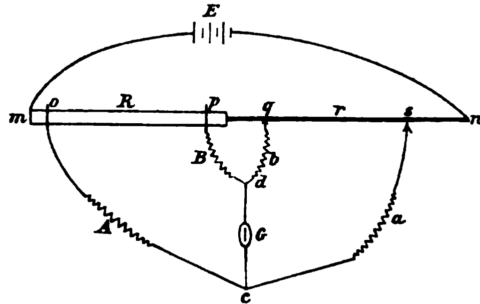
Kurbelmeßbrücke Figur 114 von SIEMENS & HALSKE, aus fünf Dekadenwiderständen von 9 × 0·1 Ohm, 9 × 1, 9 × 10, 9 × 100, 9 × 1000 Ohm bestehen lassen, mit Kurbeln zum Einschalten (im ganzen 10000 Ohm), während die beiden gleichen Zweigrheostaten von je 10 100, 1000 Ohm Stöpselkontakte (in der Mitte der Figur) haben. Natürlich können die Dekadenwiderstände, die bei derartigen Messungen sehr bequem sind, auch mit Stöpseln statt mit Kurbeln versehen sein[2].

---

[1] S. a. M. TH. EDELMANN, Elektrot. Ztschr. 3. 374. 1902. — [2] Über Brücken zur direkten Ablesung des Leitungsvermögens, Leitungsbrücken, R. APPLEYARD, Phil. Mag. 8. 178. 1901.

VI. Thomsonbrücke für kleine Widerstände.

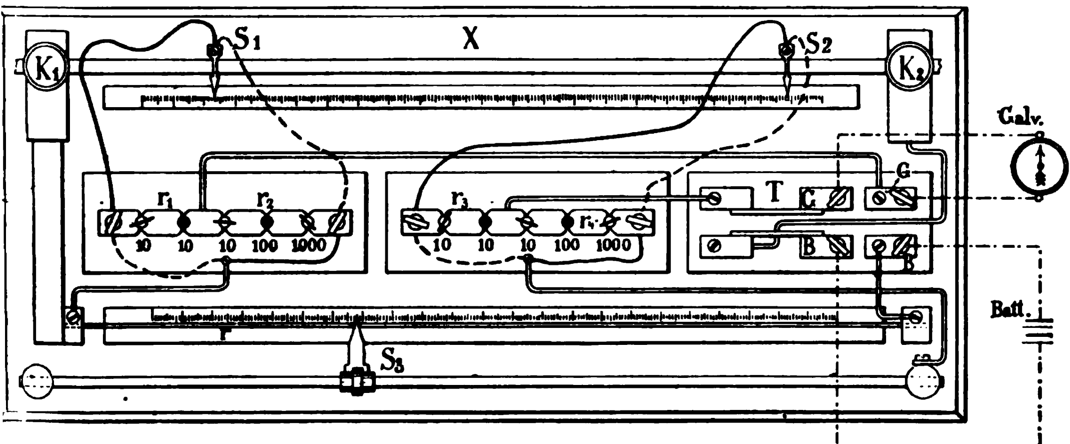
Zur Messung sehr kleiner Widerstände, unter 0·01 Ohm, ist die gewöhnliche WHEATSTONEsche Brücke nicht geeignet, weil die Verbindungskontakte in diesem Falle selbst Größen gleicher Ordnung wie die zu messenden Widerstände sind. Für diesen Zweck hat Lord KELVIN eine Abänderung der WHEATSTONEschen Brücke angegeben, die in Figur 115 dargestellt ist. Der zu messende Widerstand, z. B. ein Kupferstab R wird hintereinander mit dem Meßdraht r verbunden, der selbst gradlinig ausgespannt oder kreisförmig angeordnet sein kann. Zwei Stellen des zu messenden Widerstandes R, werden in starke Klammern eingeklemmt, bei o und p, während auf dem Meßdraht zwei Schleifkontakte q und s sich verschieben lassen. Von o und p aus gehen nun zwei gleiche Widerstände A und B etwa je 10 Ohm, nach c und d, von q und s aus ebenfalls zwei gleiche Widerstände a und b, etwa von 1000 Ohm nach c und d. Ist dann das Galvanometer G stromlos, wenn m und n durch eine Batterie Strom erhalten, so verhält sich



Figur 115.

$$\frac{R}{r} = \frac{A}{a} = \frac{B}{b} \quad .$$

Denn da in dc kein Strom fließt, so ist in $pBdbq$ überall derselbe Strom i_1, und in $oAcas$ ebenfalls überall derselbe Strom i_2. Der Spannungsunterschied von p gegen d ist also $i_1 B$, der von q gegen d ist $i_1 b$. Entsprechend sind die Spannungs-



Figur 116.

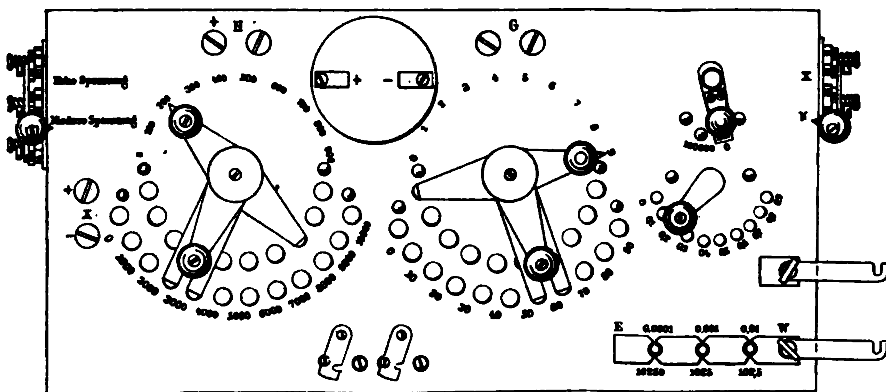
unterschiede von o gegen c gleich $i_2 A$ und von s gegen c gleich $i_2 B$. Nun haben aber c und d die gleiche Spannung, also ist der Spannungsunterschied von o gegen p gleich $i_2 A - i_1 B$ oder da A und B gleich sind, gleich $(i_2 - i_1) A$, Ebenso ist der Spannungsunterschied von s gegen q gleich $(i_2 - i_1) a$. Da aber R und r von demselben Strom durchflossen sind, so verhalten sich ihre Widerstände wie $A : a$.

Eine Ausführung dieser Brücke von HARTMANN und BRAUN zeigt Figur 116.

Zwischen K_1 und K_2 wird der zu messende Körper (gewöhnlich ein Stab) eingeklemmt und durch die Scheeren S_1 und S_2 ein Stück auf ihm abgegrenzt r_1 und r_2 sind zwei Rheostaten, aus denen die Widerstände a und b, r_3 und r_4 zwei andere, aus denen die Widerstände A und B entnommen werden. Die Schneide S_3 wird auf den in 0·001 Ohm eingeteilten Meßdraht verschoben, sodaß das Stück r mit S_1 S_2 verglichen wird. Die Klemmen, an welche die Batterie und ein empfindlicher Galvanometer angelegt werden, sind seitlich angegeben. Ähnliche Anordnungen werden von Edelmann[1] und von Siemens & Halske (in runder Form) und anderen Firmen ausgeführt[2].

VII. Kompensationsapparat.

Die Kompensationsapparate, wie sie zuerst von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[3] ausgeführt wurden, erlauben direkt den Spannungsunterschied an zwei Punkten eines Stromkreises mit der elektromotorischen Kraft eines Normalelementes, einer zwar mit großer Genauigkeit, zu vergleichen. Indem man daher



Figur 117.

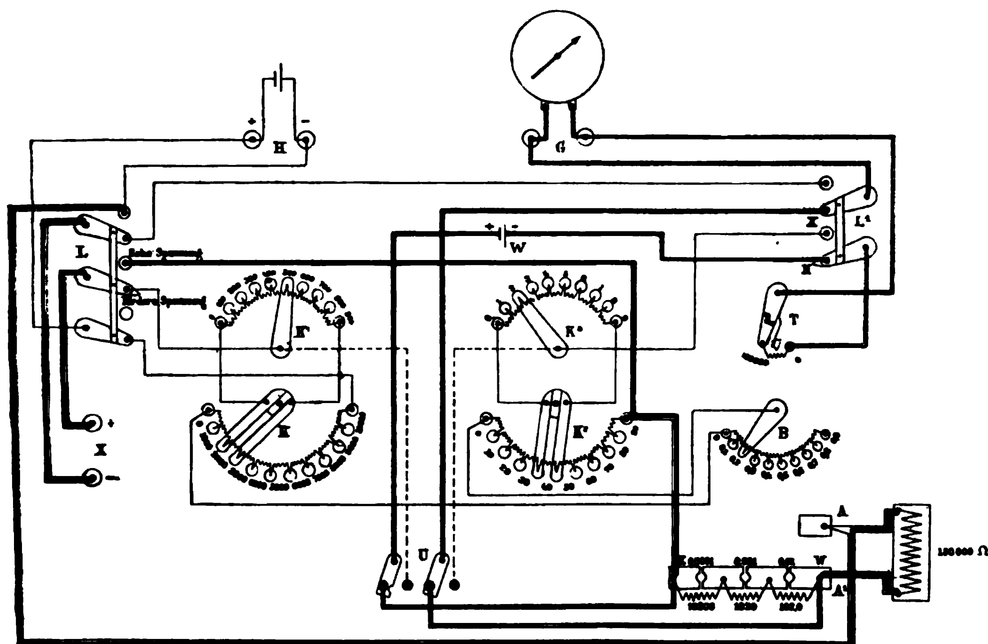
zwei von demselben Strom durchflossene Leiter mit ihren Enden an den Komdensationsapparat anlegt, kann man ihre Widerstände vergleichen. Daher sind die Kompensationsapparate auch für die Widerstandsmessung zu benutzen.

Der am meisten benutzte Apparat ist der von Siemens & Halske[4]. Die obere Ansicht desselben ist durch Figur 117, die Schaltung durch Figur 118 dargestellt. In der ersten Figur sieht man das kreisförmig gezeichnete Kadmiumnormalelement (mit + — bezeichnet), bei G die Anschlußklemmen für das Galvanometer, bei x die für die zu messende Spannung, bei H kann eine Hilfsbatterie, an den Klemmen rechts ein Widerstandskasten bis 150000 Ohm eingeschaltet werden. In der Figur 118 sind die Stromwege, wenn es sich um Spannungen über 1 Volt handelt mit starken Linien, bei Spannungen unter 1 Volt mit schwachen Linien gezeichnet. Durch den Umschalter links bei L kann man den einen oder anderen Stromlauf einschalten. Die beiden kreisförmigen Widerstandssätze werden durch Kurbeln eingeschaltet und zwar ist eine Doppelkurbel K (bezw. K^2) vorhanden, welche je zwei Knöpfe berührt, zwischen denen je 1000 Ohm in dem ersten Kreis, je 10 Ohm in dem zweiten Kreis vorhanden sind, während die anderen

---

[1] M. Th. Edelmann, Elektrotechn. Ztschr. **22.** 157. 1901. — [2] Kleine Abänderungen der Thomsonbrücke s. J. H. Reeves, Phil. Mag. **41.** 414. 1896. R. Appleyard, ibid. 506. 1896. — [3] K. Feussner, Ztschr. f. Instrumentenk. **10.** 113. 1890. — [4] A. Raps, Wied. Ann. **55.** 737. 1895.

Kurbeln K' bezw. K^3 durch Berührung eines Knopfes den betreffenden Dekadenwiderstand einschaltet. Wie aus Figur 118 ersichtlich ist, ist der Widerstand, der von K' beschrieben wird, parallel zu den zwei Zinken von K gelegt. Wenn zwischen den Zinken von K ein Widerstand w vorhanden ist, und parallel dazu ein Widerstand w' gelegt wird, so sinkt die Spannung zwischen diesen Zinken, falls die



Figur 118.

Stromstärke unverändert bleibt, von e auf $\frac{e\,w'}{w + w'}$. Besteht w' aus n gleichen Unterabteilungen vom Widerstand w_0, so herrscht am a^{ten} dieser Widerstände die Spannung

$$e_a = \frac{e\,a\,w_0}{w + n\,w_0} .$$

In dem ersten System ist nun $w = 1000$ und $w_0 = 1000$, $n = 9$, also $e_a = \frac{e\,a}{10}$.

In dem zweiten System ist $w = 10$, $w_0 = 10$, $n = 9$, also auch $e_a = \frac{e\,a}{10}$.

An den Knöpfen der K'-Reihe herrscht daher nur der 10te Teil der Spannung, wie an den Knöpfen der K-Reihe.

Durch Einschalten eines der Widerstände von 10200, 1020 oder 102 Ohm (genauer 10190, 1019 und 101·9 Ohm) kann man, da die elektromotorische Kraft des Kadmiumelementes 1·019 Volt beträgt, den Apparat mit Stromstärken von 0·0001 Ampère, oder 0·001 oder 0·01 Ampère durchfließen lassen. Man bezeichnet diese Zahlen als die Empfindlichkeit des Apparates. Durch Anlegen einer Spannung an die Klemmen x kann man dann vermittelst des Kurbelwiderstandes den Strom im Galvanometer zum Verschwinden bringen. Die gesuchte Spannung ist dann gleich dem gesamten eingeschalteten Widerstand, multipliziert mit der Empfindlichkeit. Aus den so zu messenden Spannungen an

den Enden zweier von demselben Strom durchflosssenen Leiter ergibt sich das Verhältnis ihrer Widerstände[1].

VIII. Widerstandsgefäße für Elektrolyte.

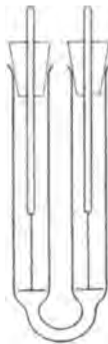
Zur Untersuchung des Leitungswiderstandes von elektrolytischen Flüssigkeiten bedient man sich jetzt nach dem Vorgang von F. KOHLRAUSCH[2] der Gefäße, wie sie in Figur 119 und 120 in einigen Formen abgebildet sind. Für



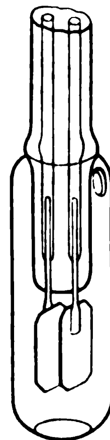
Figur 119.



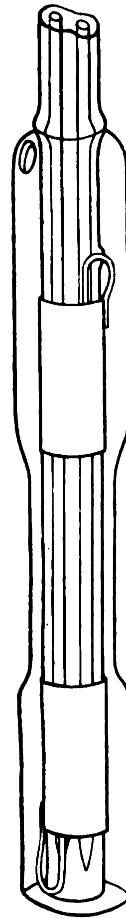
Figur 120.



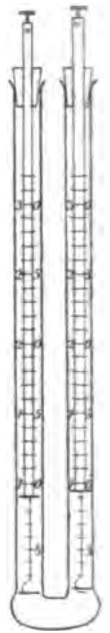
Figur 121.



Figur 122.



Figur 123.



Figur 124.

schlechter leitende Flüssigkeiten nimmt man Gefäße von der in Figur 120 abgebildeten Form. Es sind dies Glasgefäße, in welche die Elektroden entweder eingeschmolzen sind oder durch Ebonitdeckel eingesetzt werden. Die Elektroden im Gefäß 119 haben 45 mm Durchmesser und bestehen aus Platin. Marken an den Stielen lassen erkennen, ob die Tiefe des Eintauchens konstant bleibt.

Die Elektroden müssen gut platiniert sein. Durch die Anwendung der von LUMMER und KURLBAUM[3] angegebenen Platinierungsflüssigkeit (1 Platinchlorid

---

[1] Eine andere Ausführung des Kompensationsapparates von HARTMANN u. BRAUN beschreibt TH. BRUGER, Phys. Ztschr. 1. 167. 1900. — [2] F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte und insbesondere der Lösungen. Leipzig 1898. — [3] O. LUMMER und F. KURLBAUM, Verh. d. phys. Ges. Berlin 1893.

mit 0·008 Bleiacetat in 30 Wasser) wird die Platinierung so gut, daß man statt der früher angewandten Elektroden von 10 cm^2 Fläche sehr viel kleinere, von $^1/_2$ cm^2, benutzen kann[1]. Dadurch kann man Flüssigkeitsgefäße von der Form der Figur 121 nehmen, wobei die kleinen Elektroden bis an die Verengerung des U-Rohres eingeschoben werden. Ein cm^3 Flüssigkeit reicht zur Messung aus. Auch sogenannte Tauchelektroden[2], wie in Figur 122 und 123 lassen sich mit kleinen Flächen bei guter Platinierung sehr gut brauchen. Die letzte Figur enthält zwei auf ein Glasrohr aufgeschobene zylindrische Bleche, die mit Zuleitungsdrähten verbunden sind, von denen jeder in je einer im Rohre enthaltenen Kapillare läuft. Am einfachsten wird die Widerstandsmessung von Flüssigkeiten durch Anwendung von Gefäßen mit veränderlicher Kapazität (Figur 124)[3]. Man verschiebt die eine Elektrode so lange, bis das Tonminimum im Telephon eintritt.

Zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten müssen diese Gefäße kalibriert, d. h. ihre Widerstandskapazität gemessen werden. Zu diesem Zwecke werden sie mit einer Flüssigkeit von bekanntem Leitungsvermögen gefüllt und ihr Widerstand gemessen. Als solche Flüssigkeiten zum Kalibrieren empfiehlt F. KOHLRAUSCH folgende, bei denen ihr Leitungsvermögen $\varkappa$ bei der Temperatur 18 angegeben ist. $\varkappa$ ist der reziproke Widerstand eines Zentimeterwürfels der Substanz. Ist k die Leitungsfähigkeit bezogen auf Quecksilber, so ist $k = \frac{\varkappa}{10630}$.

1. Maximal-Schwefelsäure, 30 Gewichtsprozente H_2SO_4 spez. Gew. = 1·223 bei 18°

$$\varkappa_{18} = 0{\cdot}7398 \quad .$$

2. Gesättigte Kochsalzlösung von 26·4 % NaCl. Spez. Gew. 1·201

$$\varkappa_{18} = 0{\cdot}2161 \quad .$$

3. Bittersalzlösung von 17·4 % $MgSO_4$ (wasserfrei). Spez. Gew. = 1·190 bei 18°

$$\varkappa_{18} = 0{\cdot}04922 \quad .$$

4. Normal-Chlorkaliumlösung 74·59 g KCl in 1 Liter Wasser von 18°. Spec. Gew. 1·04492 bei 18°

$$\varkappa_{18} = 0{\cdot}09822 \quad .$$

5. Zehntel-Normal-Chlorkaliumlösung 7·455 g ClK in 1 Liter Wasser

$$\varkappa_{18} = 0{\cdot}01119 \quad .$$

6. Fünfzigstel- und Hundertstel-Normal-Chlorkaliumlösung

$$\varkappa_{18} = 0{\cdot}002397 \text{ bezw. } 0{\cdot}001225 \quad .$$

7. Gesättigte Gipslösung

$$\varkappa_{18} = 0{\cdot}001891 \quad .$$

Zeigt das Gefäß, mit einer dieser Flüssigkeiten gefüllt, den Widerstand W Ohm, so ist die Widerstandskapazität des Gefäßes für Quecksilber von 0°

$$C = W\varkappa \quad .$$

Zeigt dann eine andere, die zu untersuchende Flüssigkeit, in dem Gefäß den Widerstand w Ohm, so ist ihr Leitungsvermögen

$$\varkappa' = \frac{C}{w} \cdot = \varkappa \frac{W}{w} \quad .$$

[1] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **60**. 315. 1897. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **51**. 346. 1894. — [3] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **60**. 321. 1897.

B. Methoden zur Vergleichung von Widerständen und zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit.

I. Messung von Widerständen der Leiter erster Klasse[1].

1. Substitutionsmethode (OHM). Man verbindet eine möglichst konstante Säule von der elektromotorischen Kraft E mit dem zu messenden Widerstand x, den man durch eine Zweigschaltung von verschwindendem Widerstand — einen kurzen, dicken Draht — ausschalten kann, einem Rheostaten und einem Galvanometer. Man beobachtet den Ausschlag des Galvanometers bei eingeschaltetem x und einem beliebig großen eingeschalteten Rheostatenwiderstand R_0. Man schaltet dann x aus und dafür aus dem Rheostaten soviel neuen Widerstand R ein, bis das Galvanometer denselben Ausschlag zeigt. Dann ist $x = R$. Denn bedeutet J die beobachtete Stromstärke und w_0 den sonstigen Widerstand im Stromkreis, so ist

$$J = \frac{E}{x + R_0 + w_0} = \frac{E}{R + R_0 + w_0} \quad ,$$

woraus $x = R$ folgt. Man kann auch durch eine Wippe x und R rasch miteinander vertauschen.

Die Forderung der Konstanz von E macht diese Methode ungenau.

Man kann natürlich auch das Galvanometer in eine Zweigleitung legen. Ist zur Vergleichung ein Stöpselrheostat gegeben, der nicht genau den gleichen Widerstand wie x enthält, so ist x aus den beiden zunächst gelegenen Widerständen R_1 und R_2 zu interpolieren, indem die Differenz der Galvanometerausschläge umgekehrt proportional den Differenzen der Widerstände angesezt wird. Abänderungen dieser Methode sind von BOSSCHA[2] und SIRKS[3] angegeben.

2. Methode des Differentialgalvanometers[4].

Zu dieser Methode gehört ein Galvanometer, welches zwei Drahtrollen von gleichem Widerstand besitzt, die so geschaltet werden können, daß sie entgegengesetzte Wirkungen auf die Magnetnadel ausüben, sodaß bei Gleichheit der Stromstärke in ihnen keine Ablenkung der Magnetnadel stattfindet. Das Instrument läßt sich in verschiedenfacher Weise anwenden.

a) Parallelschaltung. Von der Batterie aus wird der Strom so verzweigt, daß er die beiden Rollen in entgegengesetztem Sinne durchläuft. In den Kreis jeder der beiden Rollen ist einer von den zu vergleichenden Widerständen eingeschaltet, also in den einen ein Rheostat, in den andern der zu untersuchende Widerstand x.

Es ist in Figur 125 die Schaltung der Batterie E mit den beiden zu vergleichenden Widerständen X und W und mit den Rollen $1 \cdot 1'$ und $2 \cdot 2'$ des Differentialgalvanometers angegeben. Die beiden Rollen des letzteren mögen die Widerstände α und β haben. Der Widerstand von CED sei r und E sei die elektromotorische Kraft der Batterie. Dann bestehen zwischen den Stromstärken J_1, J_2, J bezw. in α, β und CD die Gleichungen

$$J_1(x + \alpha) = J_2(w + \beta) = E - Jr$$
$$J_1 + J_2 = J \quad .$$

---

[1] s. F. KOHLRAUSCH, Lehrbuch der praktischen Physik, 9. Auflage, Leipzig 1901. p. 385 ff. und F. KOHLRAUSCH u. H. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898; ferner A. HEYDWEILLER, Hilfsbuch für elektrische Messungen. Leipzig 1892. — [2] J. BOSSCHA in SCHRÖDER VAN DER KOLK, POGG. Ann. **110.** 452. 1860. — [3] J. SIRKS, POGG. Ann. **137.** 156. 1869. — [4] H. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) **17.** 242. 1846.

Daraus ergibt sich, wenn man die Größe

$$(\alpha + x)(\beta + w) + r(\alpha + x + \beta + w)$$

mit N bezeichnet

$$J = E\frac{\alpha + x + \beta + w}{N} \quad , \quad J_1 = E\frac{\beta + w}{N} \quad , \quad J_2 = \frac{\alpha + x}{N} \quad .$$

Die Ablenkung der Nadel ist, wenn die Rollen genau gleich zu der Nadel liegen

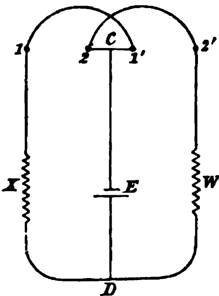
$$\delta = m(J_1 - J_2) \quad ,$$

wo m eine Konstante ist; ist die vollständige Symmetrie der Nadel gegen die Rollen nicht vorhanden, so ist

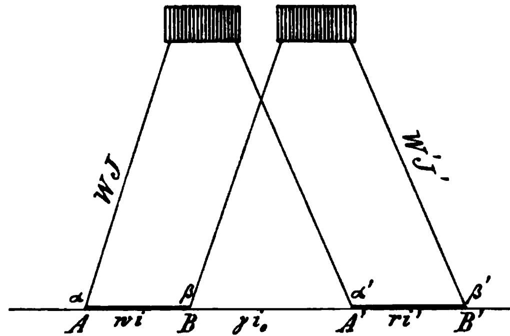
$$\delta = mJ_1 - nJ_2 \quad ,$$

wo m und n zwei nahezu gleiche Konstanten sind, die experimentell zu bestimmen sind[1].

Um diese Messung genau auszuführen, soll man nach MAXWELL, wenn man einen Rheostatenwiderstand W mit X zu vergleichen hat, erst einen Rheostaten-



Figur 125.



Figur 126.

widerstand B mit X vergleichen, sodaß $\delta = 0$ wird und dann X durch W ersetzen, also W mit B vergleichen.

Um W mit X direkt zu vergleichen[2], bringt man einen Kommutator an, durch den man diese beiden Widerstände abwechselnd mit der einen und der anderen Umwindung des Galvanometers in Verbindung bringen kann[3].

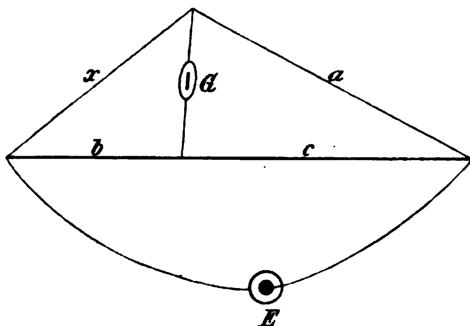
b) Hintereinanderschaltung. Man kann auch, und das ist namentlich bei kleinen Widerständen vorteilhaft, den zu messenden Widerstand X und den Rheostatenwiderstand W hintereinander in den Stromkreis einer Säule einschalten und sowohl von den Enden von X, wie von denen von W Abzweigungen zum Differentialgalvanoskop führen, sodaß ihre Ströme in entgegengesetzter Richtung durch die Rollen fließen[4].

Letztere Anordnung ist in ähnlicher Weise auch von KIRCHHOFF[5] zur Messung kleiner Widerstände empfohlen und von ihm und HANSEMANN[6] angewendet worden, weil bei großem Widerstand des Galvanometers der variable Kontakt zum Nebenschluß dabei nicht wesentlich ins Gewicht fällt. Es werden

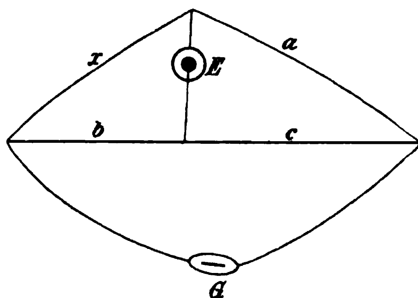
[1] J. C. MAXWELL, Elektrizität. Deutsche Ausgabe **1.** 493. — [2] W. WEBER, Abhandl. d. Götting. Gesellsch. **10.** 65. — [3] Über Anordnungen zu dieser Methode s. W. SIEMENS, Rep. of Brit. Assoc. 1867. p. 479. FLEEMING JENKIN, ebenda, p. 481. A. VOLLER, Beibl. **8.** 663. 1884. — [4] O. HEAVISIDE, Phil. Mag. (4) **45.** 245. 1873. C. W. S. CRAWLEY, Elektrican **47.** 143. 1901. — [5] G. KIRCHHOFF, WIED. Ann. **11.** 801. 1883. S. auch C. DIETERICI, WIED. Ann. **16.** 234. 1882. — [6] G. KIRCHHOFF u. G. HANSEMANN, WIED. Ann. **13.** 410. 1881; s. SIEMENS u. HALSKE, Ztschr. d. elektrotechn. Vereins Wien **2.** 20. 1884.

dabei die beiden zu vergleichenden Widerstände x und w hintereinander in den Stromkreis einer Säule eingeschaltet und die Enden jedes der Widerstände mit je einer Rolle des Differentialgalvanometers so verbunden, daß in diesen die Wirkung auf die Nadel sich substrahiert. Man schaltet dann in die eine Ableitung so viel Widerstand y ein, daß die Nadel auf Null kommt. Fügt man nun in die eine Ableitung noch einen Widerstand α hinzu, so muß man der anderen ebenfalls einen Zusatzwiderstand β geben, damit die Nadel wieder in Ruhe bleibt. Dann verhält sich $x : w = \alpha : \beta$[1].

Wenn man die beiden Widerstände w und r so mit den beiden Multiplikatorrollen im Nebenschluß verbindet, daß die beiden Rollen und die Widerstände hintereinander geschaltet sind (also z. B. von dem einen Ende von w nach der Rolle 1, von deren Ende zum Widerstand r, von dessen Ende zur Rolle 2 und dann nach w zurück) (Figur 126), so kann man sich ganz von den Übergangswiderständen frei machen (übergreifender Nebenschluß)[2]. Werden nämlich die Zuleitungen zum Galvanometer durch einen Kommutator vertauscht,



Figur 127.



Figur 128.

ohne daß sonst etwas geändert ist, und ist das erste Mal r_1, das andere Mal r_2 einzuschalten, um die Multiplikatornadel auf Null zu bringen, so ist

$$w = \tfrac{1}{2}(r_1 + r_2) \quad ,$$

unabhängig von Übergangswiderständen und Fehlern des Galvanometers.

Zur genauen Abgleichung von Widerständen, namentlich auch kleinen, wird das Differentialgalvanometer vielfach, besonders auch in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt gebraucht[3].

Bei der Abgleichung von Widerständen kann man mit dem Differentialgalvanometer größere Empfindlichkeit erreichen, als mit der WHEATSTONEschen oder THOMSONschen Brücke. Und insbesondere ist bei der Messung kleiner Widerstände das Differentialgalvanometer der Thomsonbrücke überlegen. Am genauesten arbeitet es in der Schaltung von KOHLRAUSCH mit übergreifendem Nebenschluß, dann in der von KIRCHHOFF[4].

3. Methode der WHEATSTONEschen Brücke.

Wenn zwischen vier Widerstände (Figur 127) x und a einerseits, b und c andererseits die Brücke eingeschaltet wird, und der Strom in der Brücke verschwindet, so ist

$$x = \frac{ab}{c} \quad ,$$

[1] K. STRECKER, WIED. Ann. **25.** 464. 1885. M. LEVY, WIED. Ann. **49.** 196. 1893. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **20.** 76. 1883. — [3] W. JÄGER u. ST. LINDECK, Ann. **65.** 872. — [4] M. LEVY, WIED. Ann. **49.** 196. 1893. A. SCHUSTER, Phil. Mag. **39.** 175. 1895. J. B. POMEY, L'éclairage électrique **18.** 247. 1899.

wodurch man x findet. Man kann entweder a als bekannten Widerstand annehmen und nur das Verhältnis $\frac{b}{c}$ messen, welches den Brückenstrom gleich Null macht, oder man kann $\frac{b}{c}$ bekannt machen und a so bestimmen, daß der Brückenstrom verschwindet. Ersteres ist der Fall bei denjenigen Anordnungen, die einen Meßdraht mit variablem Kontakt benutzen, letzteres bei genaueren Methoden, bei denen b und c selbst durch Stöpselrheostaten gebildet werden[1].

Da die vier Leiter x, a, b, c ein Viereck bilden, dessen Diagonalen einerseits von dem Galvanometerzweig, andererseits von dem Batteriezweig gebildet werden, so kann man Galvanometer und Batterie vertauschen, also auch die Batterie in die Brücke bringen (Figur 128), wie es z. B. bei dem SIEMENSschen Universalgalvanoskop der Fall ist.

Aus einer eingehenden Betrachtung über die Empfindlichkeit der Methode findet man[2], daß man am vorteilhaftesten von den beiden Widerständen, die einerseits das Galvanometer, andererseits die Batterie bieten, den größeren mit denjenigen gegenüberliegenden Punkten des Drahtvierecks verbindet, in welchem die beiden größten Widerstände einerseits und die beiden kleinsten andererseits zusammenstoßen.

Kennt man ungefähr den zu messenden Widerstand x und die Widerstände des Galvanometers α und der Batterie a, so macht man am besten[3] die beiden Widerstände, deren Verhältnis in die Messung eingeht, bezw. gleich

$$\sqrt{a\alpha} \qquad \text{und} \qquad \sqrt{ax\frac{\alpha + x}{a + x}}$$

und den dritten Widerstand gleich

$$\sqrt{\alpha x\frac{a + x}{\alpha + x}} \quad .$$

4. Messung sehr geringer Widerstände.

a) Methode der Thomsonbrücke.

Da die Übergangswiderstände variable sind und der durch sie hervorgebrachte Fehler besonders dann von Einfluß ist, wenn der zu messende Widerstand selbst klein ist, so hat Lord KELVIN[4] die einfache WHEATSTONEsche Brücke in der Weise verändert, daß die Widerstände des Überganges keinen Einfluß haben.

Die Schaltung bei dieser Brücke ist oben S. 327 Figur 115 angegeben, woselbst auch die Theorie und die festen Anordnungen zur Benutzung dieser Brücke erörtert sind[5].

b) Methode des Differentialgalvanometers mit übergreifendem Nebenschluß.

Dieselbe ist oben p. 334 auseinandergesetzt.

---

[1] Über eine Verzweigungsbüchse für diesen Zweck K. FEUSSNER u. ST. LINDECK, Ztschr. f. Instrumentenk. **15.** 426. 1895. — [2] J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus; deutsche Ausgabe **1.** 490. R. A. LEHFELD, Phil. Mag. (5) **32.** 60. 1891. M. LEVY, WIED. Ann. **49.** 196. 1893. A. SCHUSTER, Phil. Mag. (5) **39.** 175. 1895. H. ARMAGNAC, L'éclairage él. **11.** 59. 1897. REID, SILL. Journ. **135.** 160. 1894. C. D. CHILD u. O. M. STEWART, Phys. Review **4.** 502. 1897 (Empfindlichkeit für das Bolometer). Lord RAYLEIGH, Proc. Roy. Soc. London **49.** 203. 1891. A. C. CREHORE u. G. O. SQUIER, Phil. Mag. **43.** 161. 1897 (Empfindlichkeit bei Wechselströmen). Über Demonstrationen mit der WHEATSTONEschen Brücke s. A. OBERBECK, WIED. Ann. **47.** 498. 1892. Über pneumatische und hydraulische Analogien W. N. SHAW, Phil. Mag. **47.** 462. 1889. F. TOMASZEWSKI, Ztschr. f. d. phys. u. chem. Unter. **5.** 250. 1892. P. SPIESS, ibid. **12.** 47. 1898. — [3] O. HEAVISIDE, Phil. Mag. (4) **45.** 114. 1873; s. H. WEBER, WIED. Ann. **30.** 638. 1887. — [4] W. THOMSON, Phil. Mag. (4) **24.** 149. 1862. — [5] Eine kleine Abänderung gibt J. H. REEVES, Phil. Mag. (5) **41.** 414. 1896.

c) Methode von MATHIEESSEN und HOCKIN[1].

Die beiden kurzen, dicken Drähte, die auf ihren Widerstand verglichen werden sollen, werden hintereinander verbunden und bilden die Seiten 1 und 2 eines WHEATSTONEschen Drahtviereckes. Die Seiten 3 und 4 bildet ein ausgespannter Draht. Man schaltet nun eine Brücke zwischen je einem Punkte der zu vergleichenden Drähte und einem Punkt des Normaldrahtes ein. Fließt durch die Brücke kein Strom, so ist das Potential der beiden Punkte dasselbe. Zu einem zweiten Punkte des dicken Drahtes sucht man ebenso denjenigen auf dem Normaldraht, welcher mit ihm gleiches Potential hat. Dasselbe macht man für zwei gleich weit abstehende Punkte des Vergleichsdrahtes. Das Verhältnis der so gefundenen Längen auf dem Normaldraht ist gleich dem Verhältnis der Widerstände gleich langer Stücke der zu vergleichenden Drähte[2].

5. Vergleichung großer Widerstände.

Die Widerstände sehr schlechter, fester Leiter kann man dadurch bestimmen, daß man durch sie einen Strom schickt, dessen Stärke man an einem Galvanometer mißt und indem man außerdem an zwei Punkten derselben die Potentialdifferenz am Elektrometer oder Galvanometer mißt. Die letztere durch die Stromstärke dividiert, gibt den gesuchten Widerstand.

Hat man eine große Batterie von n-Elementen, jedes vom Widerstand w und sendet man deren Strom durch den zu messenden Widerstand x und ein Galvanometer vom Widerstand g, so erhält man einen Ausschlag α

$$\alpha = f \frac{nE}{nw + g + x} \quad ,$$

wo f ein Proportionalitätsfaktor ist. Läßt man nun bloß den Strom von n'-Elementen durch einen bekannten Widerstand W hindurchgehen, so erhält man einen anderen Ausschlag α'

$$\alpha' = f \frac{n'E}{n'w + g + W} \quad .$$

Daraus ergibt sich

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{n}{n'} \, \frac{n'w + g + W}{nw + g + x} \quad .$$

Macht man $\alpha = \alpha'$, so ist

$$n'(g + x) = n(g + W)$$

also

$$x = \frac{n}{n'}(g + W) - g \quad .$$

Ist der Widerstand so groß, daß man keinen meßbaren Ausschlag am Galvanometer bekommt (bei der angewendeten Batterie), so läßt man durch den Strom eine gemessene Zeit hindurch einen Kondensator laden und entladet diesen durch ein empfindliches, ballistisches Galvanometer. Dessen erster Ausschlag ist der Elektrizitätsmenge proportional, die in dieser Zeit auf den Kondensator übergegangen ist. Durch Division mit der Zeit findet man die Stromstärke in dem Leiter und wenn man die angewendete elektromotorische Kraft kennt, so findet man dadurch den Widerstand des Leiters[3].

---

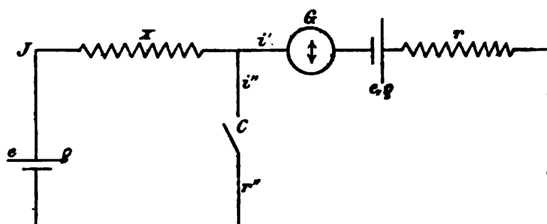
[1] s. J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus **1.** 506 (deutsche Ausgabe). — [2] S. auch G. C. FOSTER, WIED. Ann. **26.** 240. 1885. TH. BRUGER, Elektrot. Ztschr. **12.** 191. 1891. — [3] Methode von BRIGHT und CLARK, s. J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus **1.** 509 (deutsche Ausgabe); vgl. O. N. ROOD, SILL. Journ. **10.** 285. 1900.

Man kann auch den Widerstand sehr schlechter Leiter rein elektrometrisch bestimmen. Hat man nämlich einen Kondensator von der Kapazität C geladen und entladet man ihn durch den schlechten Leiter vom Widerstand x, indem man an einem Elektrometer den zeitlichen Abfall der Potentialdifferenz der Kondensatorbelegungen mißt, so ergibt sich der Widerstand[1] aus zwei Elektrometerablesungen E_1 und E_2 zu den Zeiten t_1 und t_2, als

$$x = \frac{t_2 - t_1}{S \log \frac{E_1}{E_2}} .$$

Diese Methode rührt von SIEMENS her[2].

Wenn man die Pole einer in der Mitte abgeleiteten Säule von hoher elektromotorischer Kraft mit den beiden Quadrantenpaaren verbindet und das eine Paar durch den zu untersuchenden Widerstand, das andere durch einen großen bekannten Widerstand zur Erde ableitet, so bleibt die Nadel auf Null, wenn beide Widerstände gleich sind, da dann in gleichen Zeiten gleichviel entgegengesetzte Elektrizität auf die Quadranten übergeht[3].



Figur 129.

Wenn man in Figur 129 zwei gleiche konstante Elemente e und e', vom Widerstand ϱ, schaltet, wie angegeben, wobei x der gesuchte Widerstand, r ein Vergleichswiderstand ist, und ein empfindliches Galvanometer G anwendet, so kann man r so wählen, daß beim Öffnen und Schließen von C die Ablenkung im Galvanometer sich nicht ändert. Dann ist $\varrho + x = g + \varrho + r$, wo g der Galvanometerwiderstand ist. Ist ϱ und g klein gegen x, so ist $x = r$[4].

6. Vergleichung von Widerständen durch die Dämpfung eine Magnetnadel[5].

Man läßt eine Galvanometernadel schwingen, und beobachtet ihr logarithmisches Dekrement:

1. Wenn der Multiplikator ganz offen ist — das Dekrement sei λ'.
2. Wenn der Multiplikator vom Widerstand w_0 in sich geschlossen ist, das Dekrement sei λ_0.
3. Wenn der Multiplikator durch den Widerstand w geschlossen ist — Dekrement λ_1.
4. Wenn der Multiplikator durch den Widerstand x geschlossen ist — Dekrement λ.

Dann ist, wenn C eine Konstante bedeutet

$$\frac{1}{w_0} = C(\lambda_0 - \lambda') \;, \qquad \frac{1}{w_0 + w_1} = C(\lambda_1 - \lambda') \;, \qquad \frac{1}{w_0 + x} = C(\lambda - \lambda') \;,$$

daraus folgt

$$\frac{x}{w} = \frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0 - \lambda_1} \cdot \frac{\lambda_1 - \lambda'}{\lambda - \lambda'} .$$

[1] J. C. MAXWELL, Elektrizität u. Magnetismus 1. 510 (deutsche Ausgabe). — [2] Andere Methoden s. F. Fuchs, POGG. Ann. 156. 162. 1873. G. LIPPMANN, C. R. 83. 192. 1876. — [3] CARDEW, Proc. Roy. Soc. 50. 340. 1892; Beibl. 16. 441. 1892. — [4] D. NEGREANU, Beibl. 22. 224. 225. 860. 1898. — [5] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 142. 218. 1871.

Die Methode ist nur für kleine Widerstände anwendbar[1]. Wenn die Dekremente groß sind, so muß man statt λ einsetzen $\lambda - \frac{\lambda^3}{4}$ [2].

7. Vergleichung von Widerständen durch die Induktionswage[3].

Die von HUGHES erfundene Induktionswage kann unter bestimmten Bedingungen zur Vergleichung von Leitungsfähigkeiten benutzt werden. Dazu ist nach OBERBECK nötig, daß ein Wechselstrom durch zwei Rollen A und B und durch eine dritte C hintereinander gesendet wird. C dient nur dazu, um in die festen Rollen eines Elektrodynamometers Wechselströme zu senden. Der Rolle A steht eine andere A', der Rolle B eine andere B' gegenüber; A' und B' werden induziert, ihre Ströme werden gegeneinander geschaltet und in die bewegliche Rolle des Elektrodynamometers gesendet. Nachdem die Stellung der Rollen so abgeglichen ist, daß die bewegliche Rolle stromlos ist, wird zwischen A und A' das zu untersuchende Metall in Form einer Scheibe gebracht. Die in diesem erzeugten Induktionsströme stören das Gleichgewicht und werden dadurch kompensiert, daß zwischen B und B' ebenfalls Metallscheiben von verschiedener Dicke eingesetzt werden, deren Induktionswirkung schon früher gemessen ist. So kann man die Leitungsfähigkeit des zu untersuchenden Metalles durch Einschließen bestimmen, in derselben Weise, wie man bei einer Wägung das Gewicht in immer engere Grenzen einschließt. In anderer Weise hat M. WIEN[4] die Induktionswage in Verbindung mit dem optischen Telephon zur Vergleichung und absoluten Messung von Leitfähigkeiten benutzt.

II. Messung des Widerstandes von Elektrolyten[5].

Da beim Durchgang eines Stromes durch einen Elektrolyten Polarisation und damit eine elektromotorische Gegenkraft entsteht, so lassen sich die Widerstände solcher zersetzbarer Leiter nicht in derselben Weise mit einem Strom von konstanter Richtung messen, wie die metallischen Leiter. Durch Kunstgriffe verschiedener Art muß man also entweder die Polarisation aufheben oder aus dem Resultat der Messungen eliminieren. Man hat dazu folgende Methoden, von denen aber praktisch nur noch die Methode mit Wechselströmen von F. KOHLRAUSCH benutzt wird.

1. Messungen mit gleichgerichtetem Strom.

Man bringt die Flüssigkeit in eine kalibrierte Röhre, die gerade oder U-förmig gebogen ist und an deren beiden Enden die Elektroden sich befinden. Die eine Elektrode ist fest, die andere beweglich. Man kann auch zwei meßbar zu verschiebende Elektrodenplatten in ein Gefäß mit der Flüssigkeit eintauchen[6].

Dann kann man zunächst nach der Substitutionsmethode in folgender Weise messen. Man sendet einen Strom von so hoher elektromotorischer Kraft, daß das Maximum der Polarisation erzeugt wird, durch die Flüssigkeit, einen Rheostaten und ein Galvanometer und bestimmt den Ausschlag. Dann verschiebt man die bewegliche Elektrode um ein beliebiges Stück l und schaltet dafür so viel Rheostatenwiderstand ein, bis der Galvanometerausschlag der gleiche ist. Es sei p das Maximum der Polarisation, W der gesamte Flüssigkeitswiderstand, w der

[1] Über Bestimmung großer Widerstände mit dem Dreprezgalvanometer s. J. SCHÜRR, Journ. de Phys. (3) **7.** 598. 1898. — [2] Eine Abänderung der Methode: G. MAYRHOFER, Inaug.-Diss. Erlangen 1890; Beibl. **15.** 41. 1891. R. H. WEBER, WIED. Ann. **68.** 705. 1899. — [3] A. OBERBECK u. J. BERGMANN, WIED. Ann. **31.** 792. 1887. A. OBERBECK, WIED. Ann. **31.** 812. 1887. D. E. HUGHES, Phil. Mag. (5) **8.** 50. 1879. O. J. LODGE, Phil. Mag. (5) **9.** 123. 1880. Lord RAYLEIGH, Rep. Brit. Assoc. 1880. p. 472. J. BERGMANN, WIED. Ann. **42.** 90. 1891. — [4] M. WIEN, WIED. Ann. **49.** 306. 1893. — [5] Ausführliches s. F. KOHLRAUSCH und H. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898. — [6] H. BECQUEREL, Ann. Chim. et Phys. (3) **17.** 267. 1846.

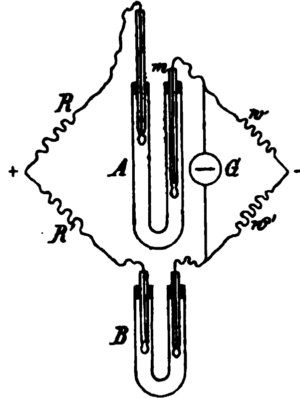
des ausgeschalteten Stückes, ϱ der Rheostatenwiderstand, der dafür eingeschaltet wird und w' die sonstigen Widerstände, so ist

$$i = \frac{E - p}{w' + W} = \frac{E - p}{w' + W - w + \varrho} \quad ,$$

woraus $w = \varrho$ folgt.

Zweitens kann man die Methode des Differentialgalvanometers anwenden, indem man in beide Zweige eine Flüssigkeitssäule einschaltet und in dem einen Zweig allein deren Länge verändert.

Drittens kann man in derselben Weise die WHEATSTONEsche Brücke anwenden[1] (Figur 130), indem man in zwei Zweige Rheostaten R und R' und solche Flüssigkeitsröhren A und B bringt, von denen die eine verschiebbare Elektroden hat.



Figur 130.

2. Methode von PAALZOW.

Da Zinkelektroden in Zinkvitriollösung keine Polarisation erfahren, so taucht PAALZOW solche Elektroden in Zinkvitriollösung und stellt in diese Lösung Tonzellen mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, die durch Heber von verschiedener Länge verbunden werden[2].

3. Messungen mit Wechselströmen.

Durch Anwendung rasch wechselnder Ströme wird die Polarisation an den Elektroden aufgehoben. Die Methode der Wechselströme ist von F. KOHLRAUSCH in Verbindung mit verschiedenen Mitarbeitern ausgebildet und immer weiter vereinfacht worden[3]. Es wird dabei stets die WHEATSTONEsche Brücke angewendet. Als Erzeuger der Wechselströme wurde zuerst ein Sinusinduktor[4] verwendet, welcher reine Sinusschwingungen gibt. Jetzt wendet man einen gewöhnlichen Induktionsapparat mit NEEFschem Hammer, oder mit Saitenunterbrecher (s. o.) an. Man kann auch die sehr raschen Schwingungen der Entladung von Kondensatoren benutzen[5]. Die Vergleichswiderstände müssen bifilar gewickelt sein. Bei schlecht leitenden Substanzen von großem Widerstand ist auch eine erhebliche Kapazitätswirkung vorhanden. Man muß dann nicht nur die Widerstände, sondern auch die Kapazitäten durch Zuschalten von passend variierbaren Kondensatoren in der Brücke abgleichen[6]. In die Brücke schaltet man ein Elektrodynamometer oder gewöhnlich ein Telephon ein. Man kann auch, was aber seltener geschieht und umständlicher ist, ein optisches Telephon[7] oder ein Vibrationsgalvanometer[8] in die Brücke legen.

4. Elektrostatische Methode.

Man schickt den Strom von einer Säule durch die in einem Rohre mit eingeschmolzenen Seitenelektroden befindliche Flüssigkeit und durch einen Rheostaten zur Erde. Man bestimmt mit dem Elektrometer die Potentialdifferenz an zwei Querschnitten der Flüssigkeit und sucht diejenige Rheostatenlänge, welche die gleiche Potentialdifferenz ergibt. Die dazwischen liegenden Widerstände sind dann gleich. Die Methode wird nur bei sehr schlechten Leitern angewendet.

---

[1] J. TOLLINGER, WIED. Ann. **1.** 511. 1877. — [2] A. PAALZOW, POGG. Ann. **136.** 489. 1869. — [3] Eine ausführliche Behandlung aller für diese Methode nötigen Apparate, Einrichtungen, Korrektionen, Berechnungen ist in dem erwähnten Wert von F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN enthalten. — [4] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. Jubelband p. 290. 1874. — [5] W. NERNST, WIED. Ann. **60.** 600. 1893. — [6] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **49.** 225. 1893; ibid. **56.** 177. 1895. — [7] M. WIEN, WIED. Ann. **42.** 593. 1892; **44.** 681. 1891. — [8] P. RUBENS, WIED. Ann. **56.** 27. 1898.

Sie läßt sich auch so modifizieren, daß man außer der Spannungsdifferenz an den Enden des Widerstandes noch die durchgehende Stromstärke mißt[1].

5. Methode der QUINCKEschen Rotationen.

Für sehr schlechte flüssige Leiter läßt sich die Leitfähigkeit aus der Geschwindigkeit der Rotation von isolierenden Kugeln im elektrostatischen Felde messen, wie GRAETZ[2] gezeigt hat.

III. Messung des inneren Widerstandes von Elementen.

1. Methode der Wechselströme.

Am raschesten und einfachsten mißt man den inneren Widerstand von Elementen nach der unter II 3 angegebenen Methode der Wechselströme in der WHEATSTONEschen Brücke[3].

Von früheren Methoden, die jetzt nur noch selten bei wissenschaftlichen Bestimmungen angewendet werden, seien nur folgende erwähnt:

2. Methode von OHM.

Element (elektromotorische Kraft E, Widerstand w_i), Galvanometer (Widerstand w_g) und Rheostat (Widerstand r) werden hintereinandergeschaltet und der Galvanometerausschlag α_1 beobachtet. Dann wird mehr Widerstand aus dem Rheostaten $(r + \varrho)$ in den Kreis eingeschaltet und der neue Nadelausschlag α_2 beobachtet, der am besten $= \frac{\alpha_1}{2}$ gemacht wird. Dann ist, wenn C eine Konstante bedeutet:

$$\alpha_1 = \frac{CE}{w_i + w_g + r} \quad , \qquad \alpha_2 = \frac{CE}{w_i + w_g + r + \varrho} \quad ,$$

woraus

$$w_i(\alpha_1 - \alpha_2) = (w_g + r)(\alpha_2 - \alpha_1) + \varrho\,\alpha_2 \quad ,$$

also

$$w_i = \frac{\varrho - (w_g + r)\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1\right)}{\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1} \quad .$$

Die elektromotorische Kraft muß möglichst konstant sein.

3. Methode von MANCE[4] (Figur 131).

Man macht die WHEATSTONEsche Drahtkombination, schaltet aber das zu untersuchende Element in eine der Seiten des Drahtvierecks ein (dc in der Figur). In die eine Diagonale kommt das Galvanometer G, in die andere der Schlüssel S. Man verändert den Kontaktpunkt b solange, bis das Galvanometer denselben Ausschlag gibt, ob nun der Schlüssel niedergedrückt ist oder nicht, dann verhalten sich die Widerstände von

$$dc : bc = ad : ab \quad .$$

Denn in dem Brückenzweig kann dann kein Strom fließen, mithin muß das

---

[1] RASEHORN, Inaug.-Diss. Halle 1889. W. SHELDON, WIED. Ann. **34**. 122. 1888. — [2] L. GRAETZ, DRUDES Ann. **1**. 510. 1900. — [3] E. LESS, WIED. Ann. **15**. 80. 1882. O. FRÖLICH, Elektrotechn. Ztschr. **12**. 370. 1891. — [4] MANCE, Proc. Roy. Soc. 1871; Abänderungen s. O. J. LODGE, Phil. Mag. (5) **3**. 515. 1877. G. GUGLELMO, Atti di Torino **16**. 1881; **20**. 279. 1885. D. SOLOTAREFF, Beibl. **9**. 343. 1883. A. PERRIN, Lum. él. **51**. 311. 1894. L. W. AUSTIN, Phys. Rev. **11**. 117. 1900. L. WEBER u. H. ROBERJOT, Éclair. él. **31**. 201. 1902.

Potential in b gleich dem in d sein, also auch der Spannungsverlust auf ab gleich dem auf ad und der Spannungsverlust auf bc gleich dem auf dc. Da nun, wenn die Brücke stromlos ist, im ganzen Zweige abc dieselbe Stromstärke i_1, und im ganzen Zweige adc dieselbe Stromstärke i_2 herrschen muß, so ist

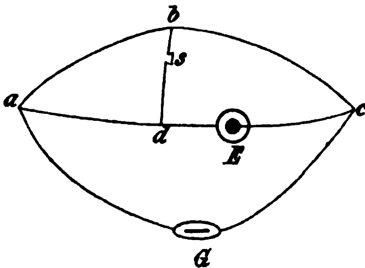
$$i_1\, ab = i_2\, ad \quad ,$$

$$\frac{i_1\, bc = i_2\, dc}{\dfrac{ab}{bc} = \dfrac{ad}{dc}} \quad .$$

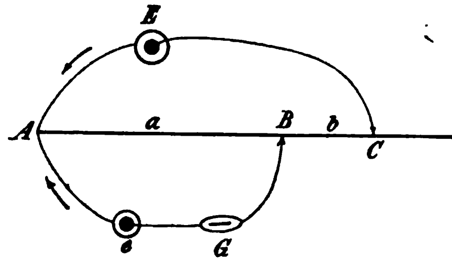
Es wird hierbei der Widerstand der geschlossenen Säule bestimmt.

4. Die Kompensationsmethode[1] (Figur 132).

Es sei E die zu untersuchende Säule vom Widerstand W (mit den Verbindungsdrähten nach A und C). Ab ist ein ausgespannter Platindraht, e eine



Figur 131.



Figur 132.

Säule von kleinerer elektromotorischer Kraft, von der der gleichnamige Pol mit A verbunden wird, wie von der Säule E. G ist ein Galvanometer, bei B und C sind verschiebbare Kontakte. Man stellt erst B fest und verschiebt C so lange, bis in G kein Strom fließt. Dann gibt man dem ersten Kontakt eine andere Lage B' und verschiebt C wieder bis C', bis G keinen Strom enthält. Dann ist, wenn mit ab bezw. $a'b'$ die Längen AB und BC bezeichnet werden

$$W = \frac{a'b - ab'}{a - a'} \quad .$$

Denn wenn in G kein Strom fließt, ist die Stromstärke im Kreise $AECBA$ überall dieselbe i. Also ist

$$E = (W + a + b)\, i \quad .$$

Andererseits ist $e = a\, i$, also

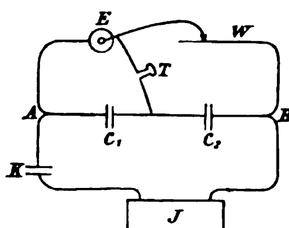
$$\frac{E}{e} = \frac{W + a + b}{a} = \frac{W + a' + b'}{a'} \quad ,$$

woraus einerseits W wie oben sich ergibt, andererseits auch $\frac{E}{e}$ gemessen werden kann[2].

---

[1] v. WALTENHOFEN, POGG. Ann. **134.** 218. 1658. E. BEETZ, POGG. Ann. **142.** 573. 1871. F. KOHLRAUSH, Leitfaden d. prakt. Physik, 9. Aufl., p. 420. E. BEETZ, WIED. Ann. **3.** 1. 1878. — [2] S. PAGLIANI, Gazz. chim. Italiana **21.** 449. 1891; Beibl. **15.** 582. 1891.

5. Eine allgemein brauchbare Methode ist folgende, welche das Verhältnis der Widerstände einer Säule zu einem bekannten Widerstand aus dem Verhältnis der Kapazitäten zweier Kondensatoren zu ermitteln gestattet[1]. Von einem Induktorium I (Figur 133) geben die Wechselströme durch einen Kondensator zu den Punkten A und B einer WHEATSTONEschen Brücke, deren vier Zweige gebildet werden von den Kondensatoren C_1 und C_2, dem Element E mit dem gesuchten Widerstand x und einem variierbaren Widerstand W, etwa einem Drahtmit Gleitkontakt. Das Telephon ist in der Brücke T. Beim Schweigen des Telephons ist $\frac{x}{W} = \frac{C_1}{C_2}$. Schaltet man an Stelle von E einen bekannten Widerstand R aus einem Rheostaten, so ist ebenfalls beim Schweigen des Telephons $\frac{R}{W} = \frac{C_1}{C_2}$, wodurch dieses letztere Verhältnis bestimmt werden kann[2].



Figur 133.

Elektrische Leitfähigkeit von metallisch leitenden Körpern.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis November 1902 berücksichtigt.)

Vorbemerkung.

Der spezifische Widerstand σ einer Substanz wird definiert als der Widerstand in Ohm, den ein Würfel von 1 cm Seitenlänge, ein Zentimeterwürfel, dem Strome entgegengesetzt. Da nach dem OHMschen Gesetz der Widerstand eines Drahtes von dieser Substanz von der Länge l und dem Querschnitt q

$$w = \frac{\sigma l}{q}$$

ist, so sind die Dimensionen von σ bestimmt durch

$$[w] = \frac{[\sigma]}{L} .$$

Die Einheit des spezifischen Widerstandes ist also 1 Ohmzentimeter. Diejenige Substanz hat die Einheit des spezifischen Widerstandes, von der ein Zentimeterwürfel gerade 1 Ohm Widerstand hat.

Den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes

$$\varkappa = \frac{1}{\sigma}$$

[1] W. NERNST u. A. HAAGN, Ztschr. f. Elektrochemie **2**. 483. 1896. A. HAAGN, Ztschr. f. phys. Chemie **23**. 97. 1897. — [2] Abänderungen dieser Methode s. F. DOLEZALEK und R. GAHL, Ztschr. f. Elektrochemie **7**. 429. 1901. S. ferner TH. BRUGER, Zentralbl. f. Akk. u. Elementenkunde **2**. 197. 1901. D. NEGREANU, Beibl. **26**. 1085. 1902. C. H. AYRES jr., Phys. Rev. **14**. 17. 1902.

bezeichnet man als die elektrische Leitfähigkeit der Substanz. Ihre Einheit ist also 1 (Ohmzentimeter)$^{-1}$.

Vielfach wurden bisher und werden noch die spezifischen Widerstände und Leitungsfähigkeiten auf die des Quecksilbers bei 0° bezogen, sodaß sie für *Hg* (bei 0°) = 1 gesetzt werden. Diese spezifischen Widerstände sollen durch s, die spezifischen Leitfähigkeiten durch k bezeichnet werden.

Da ein Ohm gleich dem Widerstand eines Drahtes von 106·3 cm Länge und (0·1 cm)^2 Querschnitt bei 0° ist, so ist der spezifische Widerstand des Quecksilbers σ_0 bei 0° bestimmt durch

$$1 \text{ Ohm} = \sigma_0 \frac{106\cdot 3}{0\cdot 01} \quad ,$$

also $\sigma_0 = \frac{1}{10630}$ Ohmzentimeter und $\varkappa_0 = 10630$ (Ohmzentimeter)$^{-1}$.

Die spezifischen Widerstände und Leitfähigkeiten auf Quecksilber bezogen ($Hg = 1$) s und k hängen also mit σ und $\varkappa$ so zusammen, daß

$$k = \frac{\varkappa}{\varkappa_0} \quad , \qquad \text{also} \qquad k = \frac{\varkappa}{10630} \quad ,$$

$$s = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad , \qquad \text{also} \qquad s = 10630\cdot\sigma \quad .$$

ist.

Will man die spezifischen Widerstände nicht in Ohmzentimeter, sondern in absoluten C.G.S.-Einheiten ausdrücken, so ist ihre Einheit derjenige spezifische Widerstand, bei dem ein Zentimeterwürfel den Widerstand 1 (in C.G.S.-Einheiten) hat.

Im elektromagnetischen Maßsystem hat ein Ohm 10^9 C.G.S.-Einheiten, also ist der spezifische Widerstand $\sigma\cdot 10^9$ gleich dieser Einheit, die wir mit S_m bezeichnen wollen

$$\sigma = 10^{-9} S_m \quad , \qquad S_m = 10^9 \sigma \quad .$$

Umgekehrt ist die Leitungsfähigkeit K_m im elektromagnetischen C.G.S.-System bestimmt durch

$$\varkappa = 10^9 K_m \quad , \qquad K_m = 10^{-9} \varkappa \quad .$$

Da im elektromagnetischen System der Widerstand die Dimensionen $\frac{L}{T}$ hat, so sind die Dimensionen

des spezifischen Widerstandes	$\frac{L^2}{T}$	elektromagnetisch .
der elektrischen Leitfähigkeit	$\frac{T}{L^2}$	

Im elektrostatischen Maßsystem ist die Einheit des Widerstandes $= 9\cdot 10^{11}$ Ohm, also hat die Einheit des spezifischen Widerstandes elektrostatisch (C.G.S) diejenige Substanz, bei der ein Zentimeterwürfel den Widerstand 1 ($= 9\cdot 10^{11}$ Ohm) hat. Bezeichnen also S_e und K_e die spezifischen Widerstände und Leitfähigkeit in elektrostatischen C.G.S.-Einheiten, so ist

$$\sigma = 9\cdot 10^{11} S_e \quad , \qquad \text{also} \qquad S_e = \tfrac{1}{9}\cdot 10^{-11} \sigma \quad ,$$

$$\varkappa = \tfrac{1}{9}\cdot 10^{-11} K_e \quad , \qquad \text{also} \qquad K_e = 9\cdot 10^{11} \varkappa \quad .$$

Da der Widerstand elektrostatisch die Dimensionen $\frac{T}{L}$ hat, so sind die Dimensionen

des spezifischen Widerstandes T } elektrostatisch .
der spezifischen Leitfähigkeit $\frac{1}{T}$

Die elektrische Leitfähigkeit des Quecksilbers ist also

$$\varkappa^0 = 10630 \text{ (Ohmzentimeter)}^{-1} \quad .$$

Dieselbe ist im elektromagnetischen C.G.S.-System gleich

$$K_m^0 = \frac{10630}{10^9} = 1{\cdot}063{\cdot}10^{-5}\left(\frac{\text{sec}}{\text{cm}^2}\right)$$

und im elektrostatischen C.G.S.-System

$$K_e^0 = 9{\cdot}10^{11}{\cdot}10630 = 9567{\cdot}10^{12}(\text{sec}^{-1}) \quad .$$

Der spezifische Widerstand des Quecksilbers ist

$$\sigma_0 = \frac{1}{10630} \text{ Ohmzentimeter} \quad ,$$

also elektromagnetisch

$$S_m^0 = \frac{10^9}{10630} = 94073\left(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right)$$

und elektrostatisch

$$S_e^0 = 1{\cdot}0453{\cdot}10^{-16}(\text{sec}) \quad .$$

I. Elektrische Leitungsfähigkeit der reinen Metalle.

I. Ältere und neuere Beobachtungen.

1. Die Leitungsfähigkeit der Metalle für den elektrischen Strom ist vielfach seit langer Zeit untersucht worden. Da es sich jedoch allmählich gezeigt hat, daß kleine Verunreinigungen der Metalle ihre Leitungsfähigkeit wesentlich ändern, so sind direkt vergleichbar und wissenschaftlich wertvoll nur diejenigen Zahlen, welche sich auf möglichst vollkommen reine Metalle beziehen. Die älteren Beobachtungen, bei denen keine so große Sorgfalt auf die Reindarstellung der Metalle verwendet wurde, haben daher heute nur historischen Wert. Die ältere Literatur ist in WIEDEMANNS Elektrizität **1.** 503 f. vollständig zusammengestellt[1].

2. Möglichst reine Metalle haben zuerst MATTHIESSEN und BOSE[2] untersucht. Die Leitungsfähigkeit k ist bestimmt für 0^0 und bezogen auf die des Quecksilbers bei 0^0. Letztere ist gleich 1 gesetzt. Die in der folgenden Tabelle angeführte Zahl für Indium rührt von ERHARD her[3].

Weitere Beobachtungen an reinen Metallen sind zunächst von BÉNOIT[4], H. F. WEBER[5], OBERBECK[6] angestellt worden. H. F. WEBER bestimmte die Dämpfung schwingender Magnetnadeln unter dem Einfluß von stromdurchflossenen

[1] H. DAVY, Phil. Trans. 1821. **2.** 433. A. C. BECQUEREL, Ann. Chim. et Phys. **32.** 428. 1828. G. S. OHM, SCHWEIGG. Journ. **46.** 141. 1826. CHRISTIE, Phil. Trans. 1833. **1.** 95. H. F. LENZ, POGG. Ann. **34.** 418. 1835; **45.** 105. 1838. C. S. POUILLET, POGG. Ann. **15.** 92. 1829; Ann. Chim. et Phys. (3) **17.** 244. 1846. E. BECQUEREL, Ann. Chim. et Phys. (3) **17.** 261. 1846. H. BUFF, Ann. d. Chem. u. Pharm. **102.** 283. 1857. LAMY, Ann. Chim. et Phys. **51.** 316. 1856. A. ARNDTSEN, POGG. Ann. **104.** 1.; **105.** 148. 1858. A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **103.** 428. 1858; **115.** 353. 1862. G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **108.** 405. 1859. P. RIESS, Reibungselektrizität, **1.** 431. — [2] A. MATTHIESSEN und M. v. BOSE, POGG. Ann. **115.** 353. 1862. — [3] TH. ERHARD, WIED. Ann. **14.** 504. 1881. — [4] R. BÉNOIT, C. R. **76.** 342. 1873. — [5] H. F. WEBER, Berl. Monatsber. 1880. p. 476. — [6] A. OBERBECK u. J. BERGMANN, WIED. Ann. **31.** 792. 1887.

Ringen aus dem zu untersuchenden Metall. OBERBECK und BERGMANN maßen die Leitungsfähigkeiten mit der Induktionswage[1]. Die Resultate dieser Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Tabelle der Leitungsfähigkeit reiner Metalle bei 0° (Hg = 1).

	MATTHIESSEN u. v. BOSE	BÉNOIT	H. F. WEBER	OBERBECK
Silber, hart	60·89	—	—	—
„ weich	65·64	55·86	—	54·87
Kupfer, hart	60·36	—	—	—
„ weich	61·70	—	—	—
Gold, hart	47·07	—	—	—
„ weich	47·92	—	—	—
Aluminium, weich	—	30·86	—	30·17
Zink	17·52	11·92 weich 16·10 hart	16·65	15·93
Kadmium	14·32	13·96 hart	13·95	13·77
Magnesium, hart	—	22·57	—	18·94
Indium	11·23	—	—	—
Zinn	7·56	8·237	9·871	9·045
Blei	5·02	4·819	5·111	4·688
Arsen	2·87	—	—	—
Antimon	2·79	—	—	2·459
Wismut	0·75	—	0·8004	0·8205
Thallium	5·5	—	—	—

Schon aus dieser Tabelle sieht man, daß die Zahlenwerte selbst für (angeblich) reine Metalle sehr wesentlich, bis zu 25 %, voneinander abweichen, was außer von doch noch vorhandenen fremden Beimengungen, namentlich noch sehr wesentlich von Strukturverschiedenheiten und von Mangel an Homogenität herrührt. Durch größere Härte und durch Verunreinigungen wird die Leitfähigkeit vermindert.

3. In bezug auf die Reinheit der Metalle ist man allmählich zu immer größeren Anforderungen übergegangen, nachdem man den wesentlichen Einfluß kleiner Verunreinigungen erkannt hat. Von den eben angeführten Zahlen dürften die von MATTHIESSEN und BOSE sich auf die reinsten Metalle beziehen. Neuere Messungen sind mit besonderer Rücksichtnahme auf die Reinheit der angewendeten Metalle von DEWAR und FLEMING[2] einerseits, andererseits in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von JÄGER und DIESSELHORST[3] angestellt worden. Ihre Zahlen für die Leitungsfähigkeit $\varkappa$, die sich auf 18° beziehen, sind in $(\text{Ohmzentimeter})^{-1}$ in der folgenden Tabelle mit denen von MATTHIESSEN und BOSE zusammengestellt, wobei die letztere nach den unten angegebenen Formeln auf 18° und in diese Einheiten umgerechnet wurden.

Tabelle der Leitungsfähigkeiten $\varkappa$ reiner Metalle in $(\text{Ohmzentimeter})^{-1}$ bei 18°.

	MATTHIESSEN u. v. BOSE	DEWAR u. FLEMING	JÉGER u. DIESSELHORST
Silber, hart	$59{\cdot}7 . 10^4$		
„ weich	$64{\cdot}9 . 10^4$	$63{\cdot}4 . 10^4$	$61{\cdot}4 . 10^4$

[1] Die Zahlen von EMO, ATTI DEL R. ISTITUTO Veneto (6) 2. 1884, weichen zum Teil erheblich von diesen ab. — [2] J. DEWAR und J. A. FLEMING, Phil. Mag. (5) 36. 271. 1893. — [3] W. JÄGER und K. DIESSELHORST, Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3. 269. 1900.

(Fortsetzung.)

	MATTHIESSEN u. v. BOSE	DEWAR u. FLEMING	JÄGER u. DIESSELHORST
Kupfer, hart	59·7.10⁴	59·5.10⁴	55·3.10⁴ 56·1.10⁴ 57·2.10⁴
„ weich	61·0.10⁴	—	—
Gold, hart	46·8.10⁴	42·3.10⁴	41·3.10⁴
„ weich	47·6.10⁴	—	—
Aluminium, weich	—	36·3.10⁴	31·6.10⁴ 31·2.10⁴
Zink, hart	17·3.10⁴	16·2.10⁴	15·98.10⁴
Kadmium	14·2.10⁴	9·33.10⁴	13·13.10⁴ 13·25.10⁴
Magnesium, hart	—	21·5.10⁴	—
Zinn	7·5.10⁴	7·09.10⁴	8·28.10⁴ 8·82.10⁴
Blei	5·3.10⁴	4·11.10⁴	4·84.10⁴ 4·80.10⁴
Arsen	2·83.10⁴	—	—
Antimon	2·75.10⁴	—	—
Wismut	0·74.10⁴	—	0·840.10⁴
Thallium	5·4.10⁴	5·29.10⁴	—
Platin	—	9·17.10⁴	9·24.10⁴
Palladium	—	9·93.10⁴	9·33.10⁴
Eisen	—	7·31.10⁴	8·36.10⁴
Nickel[1]	8·08.10⁴	8·07.10⁴	8·50.10⁴ (97°/₀)

Auch diese neuesten Beobachtungen an möglichst reinen Metallen zeigen noch recht erhebliche Abweichungen untereinander[2].

4. Da jedoch die Leitungsfähigkeit für die meisten Metalle in demjenigen Zustande wichtig ist, in welchem sie als käuflich reine zu bezeichnen sind, so sind in der folgenden Tabelle deren Werte angegeben, wobei zu beachten ist, daß diese Zahlen nur ungefähr Geltung haben, da eben der Begriff der käuflichen Reinheit kein fester ist. Die Zahlen unter k beziehen sich auf $Hg = 1$ und auf die Temperatur 0^0, die Zahlen unter $\varkappa$ sind in $(\text{Ohmzentimeter})^{-1}$ ausgedrückt:

Tabelle der spezifischen Leitungsfähigkeit bei 0^0 für käuflich reine Metalle.

	k	$\varkappa \cdot 10^{-4}$		k	$\varkappa \cdot 10^{-4}$
Aluminium, weich	31·35	34·3	Silber, weich	62·6	66·5
Blei	4·80	5·1	„ hart	57·8	60·7
Eisen	9·67	10·3	Wismut	0·72	0·76
Eisendraht, schwedisch	9·75	10·4	Zink	16·7	17·6
Gold, weich	45·8	48·7	Zinn[3]	7·14	7·6
„ hart	45·0	47·9	Natrium[4] bei 21·7° C.	24·6	26·1
Kupfer, sehr reines	61·8	65·7	Magnesium bei 17·0°	16·7	17·6
„ gewöhnliches	57	60·9	Calcium bei 16·8°	14·5	15·4
Nickel, weich	7·58	8·0	Kalium bei 20·4°	13·7	14·6
Platin, weich	14·4	15·3	Lithium bei 20·0°	12·5	13·4
Quecksilber	1	1·063	Strontium bei 20·0°	4·4	4·7

[1] Der erste in der Tabelle angegebene Wert wurde von A. MATTHIESSEN u. C. VOIGT bestimmt Phil. Trans. Roy. Soc. 1863. p. 384. Von J. A. FLEMING wurde bei einem elektrolytischen Nickeldraht $\varkappa \cdot 10^{-4} = 14{\cdot}42$ gefunden, Proc. Roy. Soc. **66**. 50. 1900. Auf den großen Unterschied dieses Wertes für Nickel gegen den von MATTHIESSEN und VOIGT macht E. v. AUBEL aufmerksam, Phys. Ztschr. **2**. 1901. — [2] J. W. SWAN u. J. RHODIN fanden Proc. Roy. Soc. **56**. 64. 1894 für reinstes elektrolytisches Kupfer die Leitfähigkeit, bei hartem Kupfer 62·4.10⁴, bei weichem 63·9.10⁴. — [3] S. auch L. WEILER, Zentr.-Ztg. f. Opt. u. Mech. **6**. 28. 1885. — [4] Die letzten sechs Metalle sind von MATTHIESSEN untersucht; s. G. KIRCHHOFF, POGG. Ann. **100**. 185. 1857.

Es seien hier zum praktischen Gebrauch die Widerstände in Ohm einer Reihe von käuflich reinen Metallen angeführt, von Drähten, die 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt haben.

Widerstände ω in Ohm (bei 15°) und Temperaturkoeffizienten, α von Drähten von 1 m Länge und 1 mm Querschnitt.

Metall	ω	α
Aluminium geglüht	0·0287	0·00388
Blei gepreßt	0·2076	0·00387
Eisen geglüht	0·1042	0·00481
Gold „	0·0216	0·00365
„ hart	0·0220	0·00365
Kupfer	0·01635	0·00445
Neusilber	0·308	0·0036
Nickel geglüht	0·1306	0·00365
Platin „	0·0937	0·00243
Quecksilber	0·9370	0·000907
Silber geglüht	0·0159	0·00377
„ hart	0·0172	0·00377
Wismut, gepreßt	1·329	0·00354
Zink, gepreßt	0·059	0·00365
Zinn	0·142	0·00365

5. Wie bedeutend kleine Verunreinigungen die Leitungsfähigkeit der Metalle ändern können und selbst, wenn die Verunreinigung von gut leitenden Metallen herrührt, ist z. B. von MATTHIESSEN[1] gezeigt worden. Nach ihm ist die Leitungsfähigkeit bezogen auf Silber = 100 von

chemisch reinem Gold	72·98
99·7 Gold + 0·3 Silber	66
99·4 Gold + 0·6 Silber	59

Ebenso nimmt die Leitungsfähigkeit des Kupfers von dem Wert 98·08 (Silber = 100) für chemisch reines Metall ab, z. B. auf den Wert 74·91, wenn es 0·05% Kohle enthält.

Welche Verschiedenheiten im Leitungsvermögen durch Mangel an Homogenität sich zeigen können, lehren Versuche von KIRCHHOFF und HANSEMANN[2]. Bei diesen wurden die Leitungsfähigkeiten der verschiedenen Abschnitte eines und desselben Stabes von 14 cm Länge gemessen und ergaben der Reihe nach folgende Zahlen (bei 15°) (in anderer Einheit)

Kupferstab 20·98·21·86·22·75·23·83·25·33·22·39·26·18·24·25. Größte Abweichung 25%.
Zinnstab 9·501·8·876·8·943·9·036·8·574·8·760. Größte Abweichung 9·7%.
Eisenstab 6·841·6·829·6·236·6·510. Größte Abweichung 8·8%.
Zinkstab 14·43·14·54·14·74·14·72·12·02. Größte Abweichung 3·7%.
Bleistab 4·643·4·677·4·517·4·461·4·539. Größte Abweichung 4·6%.

II. Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit reiner Metalle von der Temperatur.

6. Der Widerstand aller Metalle nimmt mit wachsender Temperatur zu, die Leitungsfähigkeit derselben für die Elektrizität nimmt also mit wachsender Temperatur ab. Die reinen Metalle sind zunächst von MATTHIESSEN und v. BOSE[3]

[1] A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. 109. 452. 1860; 110. 222. 1860; s. auch W. H. JOHNSON, Beibl. 6. 32. R. LENZ, Beibl. 8. 39. — [2] G. KIRCHHOFF u. G. HANSEMANN, WIED. Ann. 13. 415. 1881; s. auch W. JÄGER u. K. DIESSELHORST, Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3. 269. 1900. — [3] A. MATTHIESSEN u. M. v. BOSE, POGG. Ann. 115. 355. 1862.

darauf hin untersucht worden. Sie bestimmten die Leitungsfähigkeit k (Hg = 1) der Metalle als Funktion der Temperatur und zwar im Intervall von 0° bis 100°. Sie stellten die Leitungsfähigkeit bei t^0 dar durch

$$k_t = k_0 (1 - \alpha t + \beta t^2)$$

und fanden für α und β folgende Werte

Metall	α	β
Silber	0·0038287	0·00000848
Kupfer	0·0036701	9009
Gold	0·0036745	8443
Zink	0·0037047	8274
Kadmium	0·0036871	7575
Zinn	0·0036029	6136
Blei	0·0038756	9146
Arsen	0·0038996	8879
Antimon	0·0039826	10364
Wismut	0·0035216	5728
Thallium	0·0040264	8844
Eisen	0·0051182	12915
Kalium	0·004066	11668
Natrium	0·003294	3903

Aus diesen Zahlen ergibt sich, worauf zuerst ARNDTSEN[1] aufmerksam machte, daß die Werte von α für sämtliche Metalle sehr nahe beieinander liegen, nahezu gleich sind. CLAUSIUS[2] erinnerte daran, daß der Mittelwert dieser Zahlen 0·00365 wäre, d. h. gleich den Ausdehnungskoeffizienten der Gase. Wenn die Zunahme der Leitungsfähigkeit von Metallen eine allgemeine, nicht von der Substanz abhängige Größe sei, so müßte sie mit der absoluten Temperatur in Beziehung stehen.

7. Indes haben die neueren Untersuchungen, einerseits von DEWAR und FLEMING, andererseits von JÄGER und DIESSELHORST, wie in bezug auf den absoluten Wert der Leitungsfähigkeit der reinen Metalle, so auch in bezug auf den Temperaturkoeffizienten desselben zum Teil erheblich abweichende Werte geliefert. Die Untersuchungen von DEWAR und FLEMING, welche sich auch wesentlich auf tiefe Temperaturen erstreckten, werden unten angeführt werden.

Bei Gelegenheit ihrer ausführlichen Untersuchung über das Verhältnis zwischen Wärmeleitungsfähigkeit und elektrische Leitungsfähigkeit haben JÄGER und DIESSELHORST[3] in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt für eine Reihe von definierten Metallen und Legierungen das elektrische Leitungsvermögen $\varkappa$ in (Ohmzentimeter)$^{-1}$ zwischen Zimmertemperatur und 100° gemessen, und auch den Temperaturkoeffizienten α des spezifischen Widerstandes σ in diesem Temperaturintervall bestimmt

$$\sigma = \frac{1}{\varkappa} \quad , \quad \sigma = \sigma_0 (1 + \alpha t) \quad , \quad \varkappa = \varkappa_0 (1 - \alpha t) \quad .$$

Die Resultate sind etwas verschieden, je nachdem die Stoffe in der ursprünglichen Form als Stäbe zur Verwendung kamen, oder aus ihnen Drähte gezogen wurden.

Die Beobachtungsergebnisse, bei denen zugleich einige Legierungen mit angeführt sind, sind in folgender Tabelle enthalten.

---

[1] A. ARNDTSEN, POGG. Ann. **104.** 1. 1858. — [2] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **104.** 650. 1858 (vgl. auch F. AUERBACH, WIED. Ann. **8.** 479. 1879). — [3] W. JÄGER u. H. DIESSELHORST, Abh. d. Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **3.** 269. 1900. Auch Berl. Akad. Ber. **38.** 719. 1899.

Metall	Chemische Zusammensetzung	Elektrisches Leitvermögen $\varkappa \cdot 10^{-4}$ 18°	100°	Temp.-Koeffizient d. Widerstandes α
1. Aluminium . . .	99 % Al, 0·5 % Fe, 0·4 % Cu	31·6	24·3	3·90 ‰
Draht . . .	„	31·2	24·2	3·8
2. Kupfer I . . .	Handelsware	51·8	—	—
Kupfer II . . .	rein (Zn, Fe < 0·05 %)	55·3	41·7	4·28
Draht . . .	„	56·1	42·4	4·2
Kupfer III . . .	rein (0·05 % Pb, Spuren Ni u. Fe)	57·2	43·5	4·12
3. Silber	999·8 fein	61·4	46·9	4·00
4. Gold I	99·8 % Au, 0·1 % Fe, 0·1 % Cu, Spur Ag	24·7	21·2	2·08
Gold II	rein	41·3	32·1	3·68
5. Nickel	97·0 % Ni, 1·4 % Co, 0·4 % Fe 1·0 % Mn, 0·1 % Cu, 0·1 % Si	8·50	6·37	4·38
6. Zink, gegossen I .	98·6 % Zn, 1·1 % Pb (Cd, Cu, Fe)	15·83	12·18	3·94
Zink, gegossen II	rein (0·01 % Pb, Cd, Fe)	16·91	12·59	4·02
Draht . . .		15·98	12·42	3·7
7. Kadmium, gegossen	rein (Pb, Zn, Fe < 0·05 %)	13·13	9·89	4·25
Draht. . . .		13·25	10·18	4·0
8. Blei, gegossen . .	rein (Cu, Bi, Fe, Ni < 0·05 %)	4·84	3·64	4·28
Draht . . .		4·80	3·61	4·3
9. Zinn, gegossen . .	rein (Pb < 0·03 %)	8·28	6·11	4·65
Draht . . .		8·82	6·53	4·7
10. Platin I . . .	unrein	6·66	—	—
Platin II . . .	rein	9·24	7·13	3·84
11. Palladium . . .	rein	9·33	7·27	3·68
12. Eisen I . . .	0·1 % C u. Metalle	8·36	5·95	5·39
Eisen II . . .	99·55 % Fe, 0·1 % Co, 0·2 % Si (Mn, P, S, Cu)	7·17	5·31	4·61
Stahl	1·0 % C u. Metalle	5·02	3·91	3·69
13. Wismut, gegossen	rein (Pb, Fe < 0·03 %)	0·840	0·624	4·54
14. Rotguß	85·7 % Cu, 7·15 % Zn, 6·39 % Sn 0·58 % Ni	7·89	7·40	0·80
15. Konstantan . .	60 % Cu, 40 % Ni	2·04	2·037	0·00
16. Manganin . . .	84 % Cu, 4 % Ni, 12 % Mn	2·378	2·375	0·00

8. In der folgenden Tabelle sind nun die Werte zusammengestellt, welche aus den Beobachtungen von DEWAR und FLEMING[1] und aus denen von JÄGER und DIESSELHORST für den Temperaturkoeffizienten α zwischen 0 und 100° ergeben, wobei der spezifische Widerstand σ

$$\sigma = \sigma_0 (1 + \alpha t) \quad ,$$

die spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa = \varkappa_0 (1 - \alpha t)$$

ist.

Werte des Temperaturkoeffizienten α zwischen 0 und 100°.

Substanz	DEWAR und FLEMING	JÄGER und DIESSELHORST
Gold	0·00377	0·00368
Palladium	0·00354	0·00368
Silber	0·00400	0·00400
Kupfer[2]	0·00428	0·0042 0·00412
Aluminium	0·00423 (99 %)	0·00390 0·0038

[1] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Phil. Mag. (5) **36.** 271. 1893. — [2] Für reinstes elektrolytisches Kupfer fanden J. W. SWAN u. J. RHODIN, Proc. Roy. Soc. **56.** 64. 1894 α = 0·00408 bezw. 0·00416 im harten oder weichen Zustande.

(Fortsetzung.)

Substanz	DEWAR und FLEMING	JÄGER und DIESSELHORST
Eisen	0·00625 (reinst)	0·00539
Nickel	0·00622	0·00438 (97 %)
Zinn	0·00440	0·00465 0·00470
Magnesium	0·00381	—
Zink	0·00406	0·00402 0·00370
Kadmium	0·00419	0·00425 0·00400
Blei	0·00411	0·00428 0·00430
Thallium	0·00398	
Platin	—	0·00384
Wismut	—	0·00454

Die neueren Zahlen für α sind im allgemeinen größer, als die von MATTHIESSEN und BOSE. Das ist namentlich bei Kupfer und Silber auffallend. Die Zahlen der beiden angeführten Beobachtungsreihen stimmen im allgemeinen gut überein. Läßt man Eisen und Nickel, deren α sehr groß ist, fort und nimmt für die übrigen Metalle sowohl aus den Zahlen von MATTHIESSEN, wie aus denen von DEWAR und FLEMING, wie aus denen von JÄGER und DIESSELHORST, soweit dieselben Metalle beobachtet wurden, das Mittel, so erhält man

Mittelwert von α für reine Metalle.

nach MATTHIESSEN und v. BOSE	0·00372
nach DEWAR und FLEMING	0·00412
nach JÄGER und DIESSELHORST	0·00411 .

Die Abweichung der beiden letzten fast ganz übereinstimmenden Zahlen von dem Temperaturkoeffizienten des MARIOTTEschen Gesetzes ist also recht erheblich und daher der früher vermutete Zusammenhang mit der absoluten Temperatur jedenfalls nur lose und vielleicht zufällig[1].

9. Für das Quecksilber sind, da das Ohm auf Quecksilber bezogen ist, sehr genaue Untersuchungen über die Änderung seines Widerstandes mit der Temperatur zwischen 0 und 30° vorgenommen. Mißt man die Temperaturen mit dem Wasserstoffthermometer, so ergibt sich der Widerstand w_t bei t^0 nach KREICHGAUER und JÄGER[2]

$$w_t = w_0 [1 + 0{\cdot}000882_7\, t + 0{\cdot}00000126\, t^2] \quad ,$$

nach GUILLAUME[3] (im Mittel) (zwischen 0° und 60°)

$$w_t = w_0 [1 + 0{\cdot}000881\, t + 0{\cdot}000001010\, t^2] \quad .$$

Die früher gefundenen Werte für α weichen zum Teil nicht erheblich von der neueren ab. Es fanden

MATTHIESSEN und v. BOSE . . .	$\alpha = 0{\cdot}0007443\, t$,
SIEMENS und HALSKE[4]	$\alpha = 0{\cdot}000889\, t$,
RAYLEIGH und SIDGWIG[5] . . .	$\alpha = 0{\cdot}000869\, t$,

[1] Weitere Versuche: G. MAYRHOFER, Inaug.-Diss. Erlangen 1890; Beibl. 15. 21. 1891. A. E. KENELLY u. R. A. FESSENDEN, Lum. él. 50. 194. 1893. Für eine Reihe von Metallen und Legierungen in Stäbchenform, welche von W. VOIGT zu seinen elastischen Untersuchungen gebraucht wurden (WIED. Ann. 47. 48. 49.) hat W. IHLE, Beibl. 20. 786. 1896 die Leitfähigkeit zwischen 19 und 100° untersucht. Theoretische Betrachtungen: s. W. OSTWALD, Ztschr. phys. Chem. 11. 310. 1893. C. LIEBENOW, Encyklopädie d. Elektrochemie 10. Halle 1898. W. WILLIAMS, Phil. Mag. (6) 3. 515. 1902. — [2] D. KREICHGAUER u. W. JÄGER, WIED. Ann. 47. 513. 1892. — [3] CH. E. GUILLAUME, C. R. 115. 414. 1892. — [4] SIEMENS u. HALSKE, Elektrotechn. Ztschr. 3. 408. 1882. — [5] Lord RAYLEIGH u. SIDGWIG, Phil. Trans. 1. 173. 1883.

LENZ und RESTZOFF[1] . . . . . . $\alpha = 0{\cdot}000884\,t$,
MASCART, NERVILLE und BÉNOIT[2] $\alpha = 0{\cdot}000895\,t$,
STRECKER[3] . . . . $\alpha = 0{\cdot}000907\,t$,

10. Auch für das Platin sind wegen seiner Eignung zur Thermometrie genaue Versuche über die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur gemacht worden[4]. Die Widerstandskurve ist eine Parabel, deren Gleichung, die Temperaturen t mit dem Wasserstoffthermometer bestimmt, für alle Temperaturen unter 0° sich darstellen läßt durch

$$w = w_0(1 + 0{\cdot}003890\,t - 0{\cdot}000001013\,t^2) \quad ,$$

wobei die Koeffizienten für verschiedene Drähte nur wenig verschiedene Werte haben.

Zwischen 0 und 500° läßt sich bei demselben Draht die Parabel darstellen durch

$$w = w_0(1 + 0{\cdot}003923\,t - 0{\cdot}000000585\,t^2) \quad .$$

Leitungsfähigkeit bei höheren Temperaturen.

11. Diese einfachen Verhältnisse für die Zunahme des Widerstandes bei allen Metallen gelten nun nicht bloß in dem Intervall von 0° bis 100°, sondern mit ziemlicher Annäherung auch dann, wenn man zu viel höheren Temperaturen, beinahe bis zum Schmelzpunkt übergeht. Nach früheren, mehr qualitativen Versuchen von MÜLLER[5] hat BÉNOIT[6] derartige Messungen ausgeführt, in denen er die Drähte durch siedendes Wasser auf 100°, durch siedendes Quecksilber auf 360°, siedenden Schwefel auf 440° und siedendes Kadmium auf 860° erhitzte. Er gibt in der folgenden Tabelle zunächst die Leitungsfähigkeiten k seiner Metalle bei 0° (bezogen auf Silber = 100) und zugleich den Widerstand w eines Drahtes von 1 m Länge und 1 mm² Querschnitt in Ohm.

Name des Metalls	k (Ag = 100)	w in Ohm
Aluminium, weich	49·7	0·0809
Aluminiumbronze, weich .	13·0	0·1189
Reines Blei	7·76	0·1985
Reines Kadmium, gehämmert	22·5	0·0685
Eisen, weich	12·7	0·1216
Reines Gold, weich . . .	71	0·0217
Kupfer, weich	90	0·0171
Magnesium, gehämmert . .	36·4	0·0423
Messing, weich	22·3	0·0691
Neusilber, weich	1·80	0·2654
Palladium, weich	11·1	0·1384
Platin, weich	9·77	0·1575
Quecksilber	1·61	0·9564
Silber, weich	100	0·0154
Silber (³/₄ weich)	80	0·0193
Stahl, weich	14·0	0·1099
Thallium	8·41	0·1831
Reines Zink (weich bei 350°)	27·5	0·0565
Reines Zink, gehämmert . .	25·9	0·0594
Reines Zinn	13·3	0·1161

[1] R. LENZ u. N. RESTZOFF, Fortschr. d. Physik **40.** (2) 688. 1884. — [2] E. MASCART, DE NERVILLE u. R. BÉNOIT, Résumé d'expériences sur la determination de l'ohm 1884. — [3] K. STRECKER, WIED. Ann. **25.** 475. 1885. — [4] H. L. CALLENDAR, Phil. Mag. (5) **47.** 191. 1899. P. CHAPPUIS u. J. A. HARKE, Travaux et Mém. du Bureau internat. **12.** 1. 1900. L. HOLBORN, DRUDES Ann. **6.** 242. 1901. — [5] J. MÜLLER, POGG. Ann. **103.** 176. 1858. Andere qualitative Versuche s. MACFARLANE, Proc. Ed. Soc. **8.** 629. 1875; A. WALTENHOFEN, Berl. Ber. p. 83. 1874. — [6] M. BÉNOIT, C. R. **76.** 342. 1873. Einige Metalle sind von C. W. SIEMENS bis zu 750° untersucht worden (Proc. Roy. Soc. **19.** 443. 1871).

Die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur (bis zu 860°) ist durch die Formel

$$w_t = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

dargestellt, worin α und β folgende Werte haben:

Name des Metalls	α	β
Aluminium	0·003876	0·000001320
Blei	954	1430
Kadmium	4264	1765
Eisen	4516	5828
Gold	3678	0426
Kupfer	3637	0587
Magnesium	3870	0863
Palladium	2787	0611
Platin	2454	0594
Quecksilber	0882	1140
Silber	3972	0687
Silber (3/4)	3522	0667
Stahl	4978	7351
Thallium	4125	3488
Zink	4192	1481
Zinn	4028	5826

Auch hierbei liegt also der Wert von α noch für alle Metalle innerhalb enger Grenzen. Die Reinheit der untersuchten Metalle wird nach unseren jetzigen Begriffen nicht besonders hoch anzuschlagen sein, sodaß die Zahlen auch nicht direkt vergleichbar mit denen sind, die vorher für die bisher reinsten Metalle angeführt worden sind. Leider liegen, soviel bekannt, neuere Versuche mit möglichst reinen Metallen für hohe Temperaturen, die jetzt viel leichter zu erreichen, konstant zu erhalten und zu messen sind, wie früher, noch nicht vor.

12. Ein ganz besonderes Verhalten zeigt das Eisen bei hohen Temperaturen[1]. Der Temperaturkoeffizient α beträgt bei ihm bei gewöhnlicher Temperatur 0·0048 und nimmt langsam zu bis auf 0·018 dicht unterhalb 855°. Bei dieser Temperatur ändert er sich plötzlich auf 0·0067. Dies ist nahezu dieselbe Temperatur, bei der die Magnetisierung des Eisens verschwindet.

Die Temperaturkurve des Widerstands des Eisens zeigt also bei 855° einen Knick. Solche Knicke sind nach LE CHATELIER Zeichen von Umwandlungen, die sich im Innern des Metalls vollziehen.

In kohlehaltigem Eisen sind bei 730° und 855° Umwandlungspunkte vorhanden. In der Tat zeigt auch der elektrische Widerstand von Eisendrähten nach LE CHATELIER[2] bei 710° eine langsamere Zunahme mit der Temperatur als vorher und bei + 850° eine noch viel langsamere. Stahl mit 3% Silicium zeigt nur den Knick bei 850°. Manganstahl zeigt den Knick nicht. Reines Platin zeigt keinen Knick. Bei Nickel ergibt sich ein Knick bei + 340°, bei Ferronickel ein solcher bei 550°[3]. Silber zeigt beim Erhitzen in Wasserstoff bei 650° einen Knick, nicht aber beim Erhitzen in Sauerstoff. Auch die Legierungen, namentlich Cu 70%, Ni 18%, Fe 11%, ferner Messing zeigen solche Knicke in der Temperaturkurve, die also auf Umwandlungen hinweisen (s. Nr. 29).

Leitungsfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen.

13. Wenn die Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur nahezu proportional der absoluten Temperatur abnimmt, so ist zu erwarten, daß bei sehr tiefen

[1] J. HOPKINSON, Proc. Roy. Soc. Lond. **45.** 457. 1889. — [2] LE CHATELIER, C. R. **110.** 283. 1890; **111.** 454. 1890; Journ. de Phys. (2) **10.** 369. 1891. — [3] S. auch C. G. KNOTT, Trans. Roy. Soc. Edinb. **33.** (1) 187. 1887. W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **33.** 42. 1888. A. BATTELLI, ATTI DELLA R. Acad. di Torino **22.** 169. 1888. Für Kobalt gilt ähnliches: C. G. KNOTT, Proc. Roy. Soc. Edinb. **18.** 303. 1891. PH. HARRISON, Phil. Mag. (6) **3.** 177. 1902.

Temperaturen die Leitungsfähigkeit der Metalle außerordentlich stark zunimmt und in der Nähe des absoluten Nullpunktes unendlich groß wird. Versuche darüber sind zuerst an Kupfer von CAILLETET u. BOUTY[1] und von WROBLEWSKI[2] angestellt worden. WROBLEWSKI untersuchte die Leitungsfähigkeit des Kupfers bei den Temperaturen 100°, c. 20°, 0°, — 103° (Siedetemperatur des Äthylens bei 1 Atmosphäre Druck), — 146° (kritische Temperatur des Stickstoffs), — 193° (Siedetemperatur des Stickstoffs), — 200° bis 202° (ungefähre Erstarrungstemperatur des Stickstoffs).

Es ergaben sich folgende Zahlen für die Leitungsfähigkeit k des Kupfers, bezogen auf diejenige bei 0° als Einheit, und für den Temperaturkoeffizienten α. Letzterer ist aus zwei benachbarten Temperaturen berechnet und auf 0° bezogen. Es ist also $w_\vartheta - w_{\vartheta}' = w_0 [1 + \alpha(\vartheta - \vartheta')]$ gesetzt, wo ϑ und ϑ' zwei Temperaturen sind.

ϑ	k	α
0	1	—
— 103	1·743	0·00414
— 146	2·657	0·004588
— 193	6·231	0·004592
— 200	8·729	0·006562

Die Leitungsfähigkeit wächst also noch rascher, als man nach dem Verhalten bei höheren Temperaturen vermuten sollte, und würde schon oberhalb — 273° unendlich werden, wenn dies Wachstum andauerte.

Auch CAILLETET und BOUTY fanden, daß die Temperaturkoeffizienten bei niederen Temperaturen größer werden. Es ergaben sich nämlich für das α der Formel

$$w = w_0(1 + \alpha t)$$

folgende Werte, wenn t zwischen den Grenzen t_1 und t_2 lag:

Metall	t_1	t_2	α
Silber	29·79°	— 101·75	0·00385
Aluminium	27·7	— 90·57	0·00388
Magnesium	0	— 88·31	0·00390
Zinn	0	— 85·08	0·00424
Eisen	0	— 92·0	0·00490
Kupfer	0	— 58·22	0·00408
	— 33·5	— 101·30	0·00426
	— 113·08	— 122·82	0·00424

In einigen ausführlichen Arbeiten haben DEWAR und FLEMING die Widerstände von reinen Metallen, Legierungen und Nichtmetallen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bis zu — 197° C., der Temperatur des unter 25—30 mm Druck siedenden Sauerstoffs untersucht. Sie wendeten die Metalle in Form von dünnen Drähten an, die auf Glimmer aufgefunden waren. Die Bäder, die sie benutzten und in die die Metalle eingetaucht wurden, waren folgende:

1. 100°, hervorgebracht durch ein Paraffinölbad, durch siedendes Wasser erhitzt;
2. ungefähr 20°, Paraffinölbad bei Zimmertemperatur;
3. 0°, Paraffinölbad in schmelzendem Eis;
4. — 80°, Bad aus Äther und fester Kohlensäure;

[1] L. CAILLETET u. E. BOUTY, C. R. 100. 1188. 1885. — [2] S. WROBLEWSKI, WIED. Ann. 26. 27. 1885.

5. — 100°, Bad aus flüssigem Äthylen, unter Atmosphärendruck;
6. — 182°, Bad aus flüssigem Sauerstoff unter Atmosphärendruck;
7. — 197°, Bad aus flüssigem Sauerstoff bei 25—30 mm Druck.

In der ersten Arbeit[1] erhielten sie die folgenden Resultate:

Bezeichnet ϱ den Widerstand eines Zentimeterwürfels in B.A.-Einheiten (nicht in Ohm; 1 Ohm ist = 1·01349 B.A.-Einheiten[2]), so ergeben die Beobachtungen den Wert des ϱ für konstante Masse, d. h. es ist angenommen, daß 1 Zentimeterwürfel bei 100° auch ein Zentimeterwürfel bei — 197° bleibe. Die aus der Ausdehnung zu berechnenden Korrektionen konnten aus Mangel an Daten nicht ausgeführt werden.

Widerstand eines Zentimeterwürfels ϱ in B.A.-Einheiten.

Metalle.

		Sied. Wasser	Luft-temp.	Schmelz. Eis	— 80°	— 100°	— 182°	— 197°	Bemerkungen
Platin . . .	t =	100·2°	18°	1°					
	ϱ =	10 912	8698	8248	6133	5295	2821	2290	Rein, weich
Gold . . .	t =	96·5°	22·3°	0·6°					
	ϱ =	2693	2096	1952	1400	1207	604	—	Reinst, weich
Silber . . .	t =	100°	19°	0·5°					
	ϱ =	2139	1643	1561	1138	962	472	—	Rein
Kupfer . . .	t =	98·2°	18·25°	0·7°					
	ϱ =	1881	1447	1358	—	757	272	178	Rein, elektrolytisch
Eisen . . .	t =	96·4°	18·15°	1°					
	ϱ =	13 777	9455	8659	—	4010	1067	608	Rein, weich
Aluminium .	t =	94·5°	19·9°	1·5°					
	ϱ =	4658	3508	3185	—	1928	894	—	Hart, rein
Nickel . . .	t =	94·5°	20°	1·2°					
	ϱ =	18 913	13 494	12 350	7470	6110	1900	—	Rein
Zinn	t =	99·3°	20°	0·8°					
	ϱ =	13 837	10 473	9609	6681	5671	2553	—	Rein

Legierungen.

		Sied. Wasser	Luft-temp.	Schmelz. Eis	— 80°	— 100°	— 182°	— 197°	Bemerkungen
Platinsilber .	t =	99·3°	18·85°	1°					
66% Ag, 33% Pt	ϱ =	27 400	26 905	26 824	26 311	26 108	25 537	—	
Neusilber . .	t =	99·3°	18·45°	0·8°					
	ϱ =	35 712	34 688	34 584	33 664	33 280	32 512	—	Käuflich
Platinoid . .	t =	100°	18·45°	0·8°					
	ϱ =	44 590	43 806	43 610	43 022	42 385	41 454	—	
Palladiumsilber	t =	99·8°	20°	0·8°					
Pd 20%, Ag 80%	ϱ =	15 409	14 984	14 965	14 482	14 256	13 797	—	
Phosphorbronze	t =	100°	18·75°	0·8°					
	ϱ =	9071	8581	8483	8054	7883	7371	—	Käuflich
Platiniridium .	t =	100°	18·8°	0·6°					
Pt 80%, Ir 20%	ϱ =	31 848	29 870	29 390	27 504	26 712	24 440	—	
Platinrhodium	t =	100°	18·8°	0·8°					
Pt 90%, Rh 10%	ϱ =	18 417	14 532	13 719	10 778	9834	7134	—	

[1] J. Dewar u. J. A. Fleming, Phil. Mag. (5) 34. 326. 1892. — [2] St. Lindeck, Ztschr. f. Instrumentenk. 16. 272. 1896.

Ein Vergleich dieser Zahlen für die reinen Metalle und die Legierungen zeigt erstens, daß für die reinen Metalle eine enorme Abnahme des Widerstandes bei tiefen Temperaturen stattfindet, sodaß er beim absoluten Nullpunkt verschwinden oder einen sehr kleinen Wert annehmen würde. Bei den Legierungen dagegen, bei denen die legierten Metalle sehr unähnlich sind, wie bei Platinsilber, Platinoid, Neusilber ist der Abfall des Widerstandes kaum $^1/_{10}$ von denen der reinen Metalle. Bei den Legierungen Platiniridium, Platinrhodium ist er wieder bedeutend größer, erreicht aber lange nicht den der reinen Metalle.

Wendet man die Formel

$$w_t = w_0 (1 + \alpha t)$$

auf die obigen Zahlen zwischen 0^0 und -100^0 an, so erhält man folgende Werte von α, die mit denen von CAILLETET und BOUTY zusammengestellt sind:

Metall	α (zwischen 0^0 und -100^0)	
	CAILLETET u. BOUTY	DEWAR u. FLEMING
Silber	0·00385	0·00384
Aluminium	0·00388	0·00390
Kupfer	0·00423	0·00410
Eisen	0·00490	0·00531
Platin	0·00340	0·00354
Zinn	0·00424	0·00509
Magnesium	0·00390	—
Quecksilber	0·00407	—
Nickel	—	0·00500

15. In einer zweiten Arbeit führten DEWAR und FLEMING[1] diese Messungen sorgfältiger durch. Für die Bestimmung der Temperaturen wurde das Platinwiderstandsthermometer zugrunde gelegt, das von CALLENDAR[2] zuerst angewendet wurde. Ist R_0 der elektrische Widerstand eines gegebenen reinen Platindrahtes bei 0, R_{100} der bei 100^0, so ist $\frac{R_1 - R_0}{100} = 1^0$ am Platinthermometer. Bei einer anderen Temperatur t sei der gemessene Widerstand R, dann ist diese Temperatur[3]

$$t = \frac{R - R_0}{R_1 - R_0} \, 100 \quad .$$

Aus den gemessenen Widerständen wurde der spezifische Widerstand, d. i. der Widerstand S eines Zentimeterwürfels in C.G.S.-Einheiten berechnet, wobei wieder die Änderungen der Dimensionen vernachlässigt werden. Die Zahlen sind im folgenden als spezifische Widerstände σ, d. h. als Widerstände eines Zentimeterwürfels in Ohm ausgedrückt, wofür dieselben Zahlen bloß mit 10^9 zu dividieren waren. Die Messungen ergaben nun folgende Resultate.

1. Gold. Spezifischer Widerstand σ_0 in Ohm bei $0^0 = 2197 \cdot 10^{-9}$. Temperaturkoeffizient zwischen 0^0 und 100^0 $\alpha = 0{\cdot}00377$.

Temperatur (Platinthermometer)	$\sigma \cdot 10^9$
− 44	1849·0
− 81·9	1548·5
− 106·1	1366·8
− 197·1	681·3

[1] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Phil. Mag. (5) **36**. 271. 1893. Einwände gegen einige Resultate E. v. AUBEL, Phys. Ztschr. **2**. 371. 1901. — [2] H. L. CALLENDAR, Phil. Trans. **178**. 161. 1887. — [3] Über die Beziehung des Platinthermometers zum Wasserstoffthermometer, namentlich bei niederen Temperaturen s. L. HOLBORN, DRUDEs Ann. **6**. 242. 1901.

2. Palladium. $\sigma_0 = 10219 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00354$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 43	8593
− 81·9	7166
− 197·1	2783

3. Silber. $\sigma_0 = 1468 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00400$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 42·3	1240·8
− 81·9	1021·3
− 197·1	389·7

4. Kupfer (reinst). $\sigma_0 = 1561 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00428$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 39·4	1297·5
− 81·9	1024·3
− 197·1	288·7
− 219·2	161·3
− 219·3	160·0
− 223·2	143·6

5. Aluminium (1. aus Neuhausen 99%, 2. käuflich 97·5%).

1. Neuhausen $\sigma_0 = 2563 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00423$

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 43·8	2104·4
− 81·9	1704·2
− 197·1	559·7

2. käuflich $\sigma_0 = 2665 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00435$

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 44·3	2165·6
− 81·9	1737·6
− 106·1	1479·5
− 197·1	506·3
− 219·2	324·8

6. Eisen (1. *A* [mit 0·25% Mangan, 0·01% Schwefel], 2. *HW* reinst):

A. $\sigma_0 = 10512 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00544$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 43·6	8364
− 81·9	6647
− 197·1	2341

HW. $\sigma_0 = 9065 \cdot 10^{9}$, $\alpha = 0{\cdot}00625$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 39·2	7168
− 81·9	5318
− 197·1	1220
− 217	725
− 222·2	660

7. Nickel (reinst). $\sigma_0 = 12323 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00622$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 43·6	9456
− 81·9	7242
− 197·1	1908

8. Zinn. $\sigma_0 = 13048 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0{\cdot}00440$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 44·2	10667
− 81·9	8788
− 197·1	3899

9. Magnesium. $\sigma_0 = 4855 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0.00381$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 40·1	3681
− 43·3	3613
− 81·9	2970
− 197·1	1001

10. Zink. $\sigma_0 = 5751 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0.00406$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 44·3	4790·6
− 81·9	3346
− 197·1	1499·5

11. Kadmium. $\sigma_0 = 10023 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0.00419$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 46·2	8286
− 81·9	6945
− 197·1	2952

12. Blei. $\sigma_0 = 20380 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0.00411$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 44·6	16868
− 81·9	14056
− 197·1	6029

13. Thallium. $\sigma_0 = 17633 \cdot 10^{-9}$, $\alpha = 0.00398$.

Temperatur (Platin)	$\sigma \cdot 10^9$
− 44·9	14433
− 81·9	11829
− 197·1	4888

Ferner wurden noch eine Reihe Legierungen auf dieselbe Weise untersucht. In der folgenden Tabelle sind für diese die Werte von $\sigma_0\, 10^9$, α und die Werte von σ für die Temperaturen − 81·9, − 106·1, − 197·1 und zum Teil − 217 angegeben.

Legierungen.

Name der Substanz	$\sigma_0 \cdot 10^9$	α	$\sigma \cdot 10^9$ bei − 81·9°	− 106·1°	− 197·1°	− 217°
Platinsilber (33% Pt, 66% Ag)	31582	0·000243	30964	30790	30178	—
Platiniridium (80% Pt, 20% Ir)	30896	0·000822	28836	28347	26031	—
Platinrhodium (90% Pt, 10% Rh)	21142	0·00143	18648	18065	15134	—
Goldsilber (90% Au, 10% Ag)	6280	0·00124	5666	5510	4817	—
Aluminiumsilber (94% Al, 6% Ag)	4641	0·00238	3723	3477	2484	—
Aluminiumkupfer (94% Al, 6% Cu)	2904	0·00381	1960	1715	719	—
Kupferaluminium (97% Cu, 3% Al)	8847	0·000897	8216	8044	7328	—

(Fortsetzung.)

Name der Substanz	$\sigma_0 \cdot 10^9$	α	$\sigma \cdot 10^9$ bei $-81 \cdot 9^0$	$-106 \cdot 1^0$	$-197 \cdot 1^0$	-217^0
Manganstahl (12% Mn)	**67148**	**0·00127**	**61236**	**60042**	**55414**	—
Nickelstahl (4·35% Ni)	**29452**	**0·00201**	**24897**	**23750**	**19468**	—
Manganin (84% Cu, 12% Mn, 4% Ni)	**46678**	**0·0000**	**47887**	**47225**	**45825**	**45270**
Neusilber	**29982**	**0·000273**	**29297**	**29132**	**28317**	—
Platinoid	**41731**	**0·00031**	**40683**	**40413**	**39189**	—
Titanaluminium	**3887**	**0·00290**	**2943**	**2705**	**1658**	—
Silberin (Cu 77%, Ni 17%, Fe 2%, Zn 2%, Co 2%)	**2064**	**0·00285**	**1582**	**1452**	**909**	—
Kupfer-Nickel-Aluminium (Cu 87%, Ni 6·5%, Al 6·5%)	**14912**	**0·000645**	**14132**	**13939**	**13048**	—

Die von diesen Forschern erhaltenen Resultate gehen am übersichtlichsten aus der Figur 134 hervor, deren Abszissen die Temperaturen von — 300° bis + 200° enthalten, während die Ordinaten die Werte von $\sigma \cdot 10^9$ geben (σ = Widerstand eines Zentimeterwürfels in Ohm). Man sieht zunächst, daß die Kurven für viele reine Metalle und auch für manche Legierungen nahezu gerade Linien sind. Die Kurven für die reinen Metalle haben aber sehr verschiedene Neigung, ihre Temperaturkoeffizienten sind sehr verschieden. Alle Kurven für die reinen Metalle konvergieren in der Nähe von — 273°. Der Widerstand derselben wird also in der Nähe des absoluten Nullpunktes Null. Die Kurven für die einzelnen Metalle schneiden sich zum Teil, so bei Silber und Kupfer. Während bei 0° Silber den kleineren Widerstand hat als Kupfer

Silber $\quad$ Kupfer

$$\sigma_0 = 1468 \cdot 10^{-9} \quad , \qquad \sigma_0 = 1561 \cdot 10^{-9} \quad ,$$

ist es bei — 197·1° gerade umgekehrt. Dort ist

Silber $\quad$ Kupfer

$$\sigma_{-197.1} = 389 \cdot 7.10^{-9} \quad , \qquad \sigma_{-197.1} = 288 \cdot 7.10^{-9} \quad .$$

Eisen, Blei, Nickel, Zink geben ausgesprochene Abweichungen von der geraden Linie, ebenso ihre Legierungen mit anderen Metallen, während die Legierungen der edlen Metalle sich sowohl in bezug auf die Größe von σ, wie auch in bezug auf den Verlauf der Kurve den Metallen anschließen.

17. Eine ausführliche Untersuchung über den spezifischen Widerstand haben DEWAR und FLEMING[1] mit reinem und käuflichem Wismut vorgenommen, wobei das Wismut in Form von gepreßten Drähten in Verwendung kam. Es ergab sich bei allen drei Proben, daß der spezifische Widerstand von 100° abwärts immer fällt, bis zu einer Temperatur, die bei den beiden reinen Proben bei — 50° und bei — 83° lag, während sie bei dem käuflichen Wismut schon bei — 2° lag. Durch weitere Abkühlung wird der Widerstand dann wieder größer und erreicht bei — 234° bedeutend größere Werte, als sie bei + 100° waren. Die von v. AUBEL[2] beobachteten negativen Temperaturkoeffizienten oberhalb 0° konnte bei den Proben der Verfasser nicht gefunden werden.

Dagegen zeigte sich bei reinstem, elektrolytisch hergestelltem Wismut[3] eine solche Anomalie nicht, der Widerstand fiel stetig mit abnehmender Temperatur,

[1] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Phil. Mag. (5) **40.** 303. 1895. — [2] E. von AUBEL, Phil. Mag. (5) **25.** 191. 1888. — [3] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Proc. Roy. Soc. **60.** 72. 1896.

sodaß er beim absoluten Nullpunkt verschwinden würde. Die vorher auch bei dem reinen Wismut erhaltenen Resultate beruhen also auf Verunreinigungen des Wismuts.

18. Für einen reinen elektrolytischen Nickeldraht findet FLEMING[1] den Widerstand von 1 cm^3 = 6935 C.G.S.-Einheiten, den mittleren Temperaturkoeffizienten zwischen 0^0 und 100^0 $\alpha = 0{\cdot}00618$. Der Widerstand nimmt fast gleichmäßig mit der Temperatur ab und würde beim absoluten Nullpunkte Null werden. Die erhaltene Zahl weicht wesentlich von der von MATTHIESSEN und VOIGT[2] ab, welche statt 6935 vielmehr 12357 C.G.S.-Einheiten gefunden haben, sie weicht auch ab von der von DEWAR und FLEMING früher erhaltenen $\sigma = 12823$ (s. o. p. 356), sodaß beim Nickel die kleinsten Verunreinigungen großen Einfluß auf die Größe und die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands zu haben scheinen.

III. Einfluß von Strukturänderungen auf die Leitungsfähigkeit der Metalle.

19. Alle Strukturänderungen haben einen wesentlichen Einfluß auf die Leitungsfähigkeit, bald im Sinne einer Zunahme, bald im Sinne einer Abnahme derselben[3]. Diese Änderungen scheinen auch gewisse Nachwirkungserscheinungen zu zeigen[4].

a) Durch Kompression wird die Leitungsfähigkeit ~~verkleinert~~[5].

Beim Quecksilber fand BARUS[6], daß bei Druckzunahmen von 10 bis 400 Atmosphären die Abnahme des spezifischen Widerstandes σ sich darstellen läßt durch

$$-\frac{d\sigma}{\sigma} = 30{\cdot}10^{-6}\,dP \quad ,$$

wo dP die Druckzunahme ist.

Figur 134.

[1] J. A. FLEMING, Proc. Roy. Soc. **66.** 50. 1900. Einwände dagegen E. v. AUBEL, Phys. Ztschr. **2.** 371. 1901. — [2] A. MATTHIESSEN u. C. VOIGT, Phil. Trans. Roy. Soc. 1863. p. 384. — [3] Über etwaige Beziehungen zur Elastizität s. M. Ascoli Mem. delle R. Acc. dei Lincei **4.** 29. 1887; **6.** 502. 1890; (5. Serie) **1.** 10. 1892. — [4] P. COHN, WIED. Ann. **41.** 71. 1890. H. CHEVALIER, C. R. **130.** 120. 1612. 1900; **131.** 1192. 1900; s. auch H. TOMLINSON, Lum. él. **34.** 590. 1889. — [5] E. WARTMANN, Archiv. natur. sciences (4) p. 12. 1859. O. CHWOLSON, Bull. d. St. Petersbourg **11.** 353. 1880. R. LENZ, Beibl. **6.** 802. 1882. — [6] C. BARUS, SILL. Journ. (3) **40.** 219. 1891.

Fast dieselbe Zahl fand DE FOREST-PALMER[1]. Es ergab sich ihm

$$\text{bei} \quad 9^0 - \frac{d\sigma}{\sigma} = 33 \cdot 24.10^{-6} (\pm 14.10^{-8}) dP \quad .$$

$$\text{bei } 100^0 - \frac{d\sigma}{\sigma} = 33 \cdot 67.10^{-6} (\pm 19.10^{-8}) dP \quad .$$

Eine Reihe von Metallen hat LUSSANA[2] unter Drucken bis zu 1000 Atmosphären untersucht. Er findet, daß der Druckkoeffizient γ (in der Formel $-\frac{d\sigma}{\sigma} = \gamma \cdot dP$) bei verschiedenen Drucken verschieden ist und verschieden ausfällt, je nachdem man Drucksteigerungen oder Druckverminderungen mit dem Metall vornimmt. Bei größeren Drucken ist γ kleiner, als bei niedrigeren. So ergab sich für Eisendraht

$\gamma = 38 \cdot 10^{-7}$ bei 1 Atmosphäre und $\gamma = 16 \cdot 10^{-7}$ bei 1000 Atmosphären.

Beim Zurückgehen auf 1 Atmosphäre wuchs γ bloß bis $29 \cdot 10^{-7}$. Ebenso variierte für Silber γ zwischen $32 \cdot 10^{-7}$ und $27 \cdot 10^{-7}$, für Nickel zwischen $19 \cdot 10^{-7}$ und $6 \cdot 10^{-7}$, Blei $194 \cdot 10^{-7}$ und $86 \cdot 10^{-7}$, Kupfer $31 \cdot 10^{-7}$ bis $9 \cdot 10^{-7}$, Platin $24 \cdot 10^{-7}$ bis $8 \cdot 2.10^{-7}$ (bei einem anderen Draht zwischen $15 \cdot 5.10^{-7}$ und $8 \cdot 1.10^{-7}$), bei Nickelin zwischen $7 \cdot 4.10^{-7}$ und $3 \cdot 6.10^{-7}$, Manganin zwischen $5 \cdot 6.10^{-7}$ und $1 \cdot 2.10^{-7}$, Argentan zwischen $9 \cdot 7.10^{-7}$ und $4 \cdot 3.10^{-7}$. Bei den Legierungen schwankt der Druckkoeffizient unregelmäßig mit dem Druck.

b) Ebenso wird durch Dehnung die Leitungsfähigkeit verkleinert[3].

c) Durch Torsion ändert sich der Widerstand und die Stromverteilung in Metallen[4].

d) Durch Ziehen, Wickeln wird die Leitungsfähigkeit verändert[5].

e) Härten, Ausglühen, Ablöschen vermindert in manchen Fällen und vermehrt in anderen die Leitungsfähigkeit bedeutend[6] (insbesondere bei Stahl auf das zwei- bis dreifache).

f) Gepulverte Metalle (auch Kohle, Metalloxyde u. s. w.) leiten den Strom um so besser, je enger die Berührung zwischen den Teilchen ist[7]. Ihre Leitungsfähigkeit wächst also mit steigender Temperatur, wegen der besseren Berührung[8]. Der Einfluß elektrischer Schwingungen auf den Widerstand von Metallpulvern wird in einem späteren Abschnitt dieses Werkes (Kohärer) behandelt werden.

---

[1] A. DE FOREST-PALMER jr., SILL. Journ. (4) **4.** 1. 1897. — [2] S. LUSSANA, Nouv. Cim. (4) **10.** 73. 1899. — [3] A. MOUSSON, Neue Schweizer Ztschr. **14.** 37. 1855. DE MARCHI, Beibl. **5.** 680. H. TOMLINSON, Proc. Roy. Soc. **25.** 451. 1876; **26.** 401. 1877; Proc. Roy. Soc. 1881; Phil. Trans. 1883. p. 1. MAC GREGOR, Beibl. **1.** 292. MEIK u. MURRAY, ibid. PINE, Proc. Amer. Acad. **11.** 303. 1876. GÖTZ u. KURZ, EXNER, Rep. **20.** 739. 1884; **21.** 87. 1885. J. H. GRAY u. J. B. HENDERSON. Proc. Roy. Soc. **53.** 76. 1893; **54.** 283. 1893. M. CANTONE, Rend. Acc. Lincei (5) **6.** 1. Serie p. 175. 1897. — [4] W. THOMSON, Nat. **17.** 180. 1878. A. WITKOWSKI, WIED. Ann. **16.** 161. 1882. M. ASCOLI, Rend. Acc. Lincei **4.** 29. 1887 (Platin, Silber, Eisen); **6.** 502. 1890 (Silber) (5. Serie) **1.** 10. 1892 (Kupfer). C. DE SZILY, Journ. de Phys. (3) **8.** 329. 1899; C. R. **128.** 927. 1899 (Konstantan, Neusilber, Nickelin). — [5] A. MOUSSON, l. c. R. HOPPE, Phil. Mag. (5) **18.** 433. 1884. M. WEBER, Inaug.-Diss. Berlin 1891; Beibl. **16.** 157. 1892. J. H. GRAY u. J. B. HENDERSON, Proc. Roy. Soc. **53.** 76. 1893; **54.** 283. 1893. — [6] C. BARUS, WIED. Ann. **7.** 385. 1879. A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **115.** 353. 1862. W. SIEMENS, POGG. Ann. **110.** 18. 1860. H. BECQUEREL, Ann. Chim. et Phys. (3) **17.** 253. 1846. O. CHWOLSON, Beibl. **1.** 363. 1877. H. LE CHATELIER, C. R. **112.** 40. 1891 (Eisen, Stahl); C. R. **126.** 1782. 1898 (Stahl). M. WEBER, Beibl. **16.** 157. 1892 (Aluminium). M. F. OSMOND, Lum. él. p. 93. 1892 (Zusammenstellung der Resultate). — [7] RIJSKE, Arch. Néerl. **14.** 1. 1879. F. AUERBACH, WIED. Ann. **28.** 604. 1886. s. a. CALZECCHI ONESTI, Nuov. Cim. **16.** 58. 1884 und Diskussion. — [8] MEIDINGER, DINGL. Journ. **148.** 364. 1858. A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **103.** 432. 1858. E. BEETZ, POGG. Ann. **111.** 619. 1860. DU MONCEL, C. R. **81.** 766. 1875; **87.** 131. 1878. CALZECHI-ONESTI, Nuov. Cim. (3) **16.** 58. 1884. F. AUERBACH, WIED. Ann. **28.** 604. 1886. F. STREINTZ, DRUDES Ann. **3.** 1. 1900; Beibl. **26.** 1080. 1902.

g) Nach starkem Erwärmen ist die Leitungsfähigkeit der Metalle geändert[1].

h) Durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen nähert man sich einem Grenzzustand für den Widerstand[2].

i) Ausziehen und Zusammenlassen von Spiralen (aus Nickeldraht) ändert die Leitungsfähigkeit in cyklischer Weise[3].

k) Metalle im kolloidalen Zustand leiten zum Teil ziemlich gut, zum Teil sehr schlecht. Alle Einflüsse, welche den Übergang aus dem kolloidalen in den gewöhnlichen metallischen Zustand herbeiführen, vergrößern die Leitungsfähigkeit. Das ist von OBERBECK[4] an kolloidalem Silber nachgewiesen worden, während BARUS und SCHNEIDER[5] kolloidales Silber als isolierend fanden. Der Widerstand von Silberspiegeln wird durch eine große Reihe von Einflüssen verändert. Die Silberspiegel scheinen aus normalem und kolloidalem Silber zu bestehen, wobei letzteres hauptsächlich dem Gegenstand anliegt und durch die verschiedensten Einflüsse in normales Silber umgewandelt wird, wodurch der Widerstand des Spiegels abnimmt[6].

l) Daß der Widerstand von Metallen abhängen soll von der Natur des umgebenden Gases, worüber eine Anzahl von Arbeiten ausgeführt sind, beruht auf Irrtum[7].

IV. Einfluß der Magnetisierung auf die Leitungsfähigkeit der Metalle.

20. Manche Metalle erfahren eine Änderung ihres Leitungsvermögens, wenn sie in ein magnetisches Feld gebracht werden, und zwar nimmt bei Eisen und Nickel nach THOMSON[8] der Widerstand in Richtung der magnetischen Kraftlinien zu, senkrecht dazu ab[9].

Aus den Versuchen von GOLDHAMMER[10] sei hier folgendes angeführt. Die Metalle wurden in Form von Platten angewendet.

α) Wismut. Der Widerstand nimmt im magnetischen Felde immer zu. Bezeichnet Δw die Widerstandsänderung im magnetischen Felde, w den Widerstand ohne Magnetismus, so variiert $\frac{100\,\Delta w}{w}$ zwischen 0·09 und 0·15.

Waren die Platten ‖ magnetischen Kraftlinien und die Stromrichtung ‖ Kraftlinien (Lage I)
oder „ „ ⊥ „ „ „ „ „ ⊥ „ (Lage II),
so war $\frac{\Delta w}{w}$ gleich.

---

[1] Außer von E. BECQUEREL, W. SIEMENS u. A. MATTHIESSEN (l. c.) sind darüber Versuche angestellt von O. CHWOLSON, Bull. d. St. Petersbourg **23.** 465. 1877. S. KALISCHER, Carl. Rep. **18.** 193. 1882. J. BERGMANN, WIED. Ann. **36.** 783. 1889. — [2] H. CHEVALIER, C. R. **130.** 120. 1612. 1900; **131.** 1192. 1900. — [3] O. SCHUMANN, WIED. Ann. **38.** 256. 1889. M. CANTONE, Rend. Acc. Lincei (5) **6.** 1. Serie p. 175. 1897. — [4] A. OBERBECK, WIED. Ann. **46.** 265; **47.** 353. 1892. — [5] C. BARUS u. E. A. SCHNEIDER, Ztschr. f. phys. Chemie **8.** 285. 1891; WIED. Ann. **48.** 327. 1893. A. OBERBECK, WIED. Ann. **48.** 745. 1893. — [6] H. LÜDTKE, WIED. Ann. **50.** 678. 1893. J. STONE, Phys. Review **6.** 1. 1898. G. VINCENT, Ann. Chim. Phys. (7) **19.** 421. 1900. C. GRIMM, DRUDES Ann. **5.** 448. 1901. — [7] SANFORD, Beibl. **17.** 470. 1893; **20.** 283. 886. 1896. H. S. CARHART, ibid. **18.** 846. H. S. CARHART u. SANFORD, ibid. **18.** 1055. J. P. GRIMALDI u. PLATANIA, ibid. **19.** 509. M. JALA, ibid. **19.** 80. J. F. MERRITT, ibid. **23.** 491. C. DRAGA, ibid. **23.** 646. — [8] W. THOMSON, Math. and Phys. Papers **2.** 307. — [9] Weitere Literatur darüber: ADAMS, Phil. Mag. (5) **1.** 153. 1876; DE LUCCHI, Atti del R. Ist. Ven. **8.** 17. 1882. E. BEETZ, POGG. Ann. **128.** 202. 1866. H. TOMLINSON, Proc. Roy. Soc. Lond. **33.** 72. 1882; Phil. Trans. 1883. p. 1. A. RIGHI, Journ. de Phys. (2) **3.** 355. 1884. HURION, C. R. **98.** 1257. 1884. A. LEDUC, C. R. **98.** 673. 1884 u. **100.** 348. 1885. A. v. ETTINGHAUSEN u. W. NERNST, Wien. Ber. (2) **94.** 560. 1886. A. v. ETTINGHAUSEN, Wien. Ber. **95.** 714. 1887. — [10] D. GOLDHAMMER, WIED. Ann. **31.** 360. 1887 und **36.** 804. 1889. Neuere Versuche sind von K. BAMBERGER, Dissertation. Berlin 1901; Beibl. **26.** 612. 1902 angestellt.

Waren dagegen die Platten ‖ magn. Kraftlinien und die Stromrichtung ⊥ Kraftlinien (Lage III), so war $\frac{\Delta w}{w}$ 1·5 mal größer.

β) Tellur. Der Widerstand nahm im magnetischen Felde immer zu, aber weniger als bei Wismut.

Am größten ist diese Zunahme in Lage I, dann folgt Lage II, dann III.

γ) Antimon. Die Widerstandszunahme ist in den Lagen I, II, III nahezu die gleiche.

Anders als bei diesen drei diamagnetischen Metallen stellen sich die Verhältnisse bei den magnetischen.

δ) Nickel. Der Widerstand nimmt in dei Richtung der magnetischen Kraftlinie zu, senkrecht dazu ab. Die Abnahme ist im allgemeinen zwei- bis dreimal



Figur 135.

kleiner als die Zunahme. In dünnen Nickelschichten fand BEATTIE[1] bei transversaler Magnetisierung schon bei einer Feldstärke von 1000 C.G.S.-Einheiten eine Abnahme des Widerstandes.

ε) Kobalt. Dieses verhält sich genau so, wie Nickel, nur ist die Zunahme des Widerstandes in der Richtung der Kraftlinien viel kleiner als bei Nickel. Die Abnahme senkrecht zu den Kraftlinien ist ungefähr ebenso groß wie bei Nickel. Die Abnahme der Widerstände bei transversaler Magnetisierung von Kobaltfilms fand auch BEATTIE (l. c.) von 2000 C.G.S.-Einheiten Feldstärke an.

ζ) Eisen. Die Wirkung ist sehr gering, aber von derselben Art wie bei Ni und Co, d. h. Zunahme ‖ Kraftlinien, Abnahme ⊥ Kraftlinien. Ebenso auch BEATTIE (l. c.), der beim Eisen erst bei 6000 C.G.S.-Einheiten Feldstärke eine Abnahme konstatierte, die weniger als proportional dem Quadrat der Feldstärke stieg.

21. Diese Verhältnisse wurden bei Wismut, bei dem die magnetische Einwirkung am stärksten ist, am meisten untersucht[2]. LENARD[3] verwendete schmale Wismutspiralen (Figur 135), wie sie jetzt von HARTMANN und BRAUN verfertigt werden. Der Widerstand derselben war gegen gleichgerichtete Ströme ein anderer, wie gegen Wechselströme. Es ergaben sich, wenn der Wismutdraht in ein Magnetfeld von verschiedener Stärke (in C.G.S. gemessen) gebracht wurde und senkrecht zu den Kraftlinien stand, folgende Werte für die Widerstände (für gleichgerichtete Ströme).

---

[1] C. BEATTIE, Phil. Mag. (5) **45.** 243. 1898. — [2] A. RIGHI, Jonrn. de Phys. (2) **3.** 358. 1884. HURION, C. R. **98.** 1257. 1884; **100.** 348. 1885. E. v. AUBEL, Arch. de Genève (3) **69.** 105. 1888; Phil. Mag. (5) **28.** 332. 1889; Journ. de phys. (3) **2.** 407. 1893. E. LEDUC, C. R. **102.** 358. 1886; **110.** 130. 1890; **111.** 737. 1891. P. DRUDE u. W. NERNST, WIED. Ann. **42.** 573. 1891. — [3] P. LENARD, WIED. Ann. **39.** 669. 1890.

Wismutdraht senkrecht zu den Kraftlinien.

Magnetfeld C.G.S.	Widerstand
0	1
2000	1·049
4000	1·126
6000	1·217
8000	1·316
10000	1·420
12000	1·527
14000	1·634
16000	1·740

War der Wismutdraht parallel zu den Kraftlinien, so ergab sich

Wismutdraht parallel zu den Kraftlinien.

Magnetfeld	Widerstand
0	1
7390	1·203
9880	1·238
10930	1·302

Der spezifische Widerstand des Wismuts ergab sich um so kleiner, je sorgfältiger gereinigt, und zwar elektrolytisch gereinigt das Wismut war. Das reinste Wismut zeigte gegen Quecksilber einen spezifischen Widerstand $w = 1·152—1·227$ bei 22^0.

Die großen Änderungen des Widerstandes von Wismutdraht machen es daher geeignet, zur Messung der Stärke von Magnetfeldern zu dienen, wofür obige Spiralen konstruiert sind. HENDERSON[1], der die Widerstandsänderungen in magnetischen Feldern bis zu 39 000 C.G.S.-Einheiten untersuchte, macht darauf aufmerksam, daß dabei genaue Temperaturmessungen notwendig seien.

Bei Antimon und Tellur erhielt LENARD viel geringere Änderungen (⊥ zu den Kraftlinien), nämlich für

Antimon.

Magnetfeld C.G.S.	Widerstand
0	1
4210	1·005
6620	1·012

Tellur.

Magnetfeld C.G.S.	Widerstand
0	1
11450	1·0016—1·003

Auffallenderweise ergaben sich die spezifischen Widerstände, sowie auch die Änderungen derselben bei allen drei Substanzen anders für gleichgerichtete Ströme als für Wechselströme von Perioden, die noch mit dem Telephon erkannt werden konnten. Auf der Selbstinduktion beruhte dieser Unterschied angeblich nicht[2].

22. Dagegen fand PATTERSON[3], daß dünne Wismutschichten, die durch Kathodenentladungen niedergeschlagen waren, im Magnetfeld (bis 26 000 C.G.S.-Einheiten) sehr viel kleinere Widerstandsänderungen erfahren, als Wismutdrähte, und zwar umso geringere, je dünner sie sind, wobei auch die Leitfähigkeit für sich abnimmt.

J. J. THOMSON[4] hat dieses Resultat aus der Elektronentheorie der metallischen Leitung abzuleiten versucht. Sind nämlich w Elektronen jedes von der Masse m und Ladung e in der Volumeneinheit enthalten, ist c ihre mittlere

[1] J. B. HENDERSON, WIED. Ann. 53. 912. 1894. — [2] G. H. ZAHN, WIED. Ann. 42. 351. 1891. S. a. R. WACHSMUTH u. R. BAMBERGER, Phys. Ztschr. 1. 127. 1899. — [3] J. PATTERSON, Cambr. Proc. (2) 9. 118. 1901. — [4] J. J. THOMSON, Cambr. Proc. (2) 9. 120. 1901.

Geschwindigkeit und λ ihre Weglänge, so ist das elektrische Leitvermögen des Metalls ausgedrückt durch

$$\varkappa = \tfrac{1}{3} n \cdot \frac{e^2}{m} \frac{\lambda}{c} \quad .$$

Sind nun Metallschichten von sehr geringer Dicke d vorhanden, die von der Ordnung von $\lambda\,(10^{-4}$ cm) sind, so wird die Weglänge selbst kleiner, nämlich

$$\lambda' = d\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}\log\frac{\lambda}{d}\right)$$

und daher wird auch die Leitfähigkeit abnehmen.

Im Magnetfeld H ist die prozentuelle Abnahme des spez. Widerstandes

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{1}{12} H^2 \frac{e^2 \lambda^2}{m^2 c^2} \quad ,$$

wobei H die Feldstärke, $\perp$ Stromwirkung ist. Wird λ kleiner in dünnen Schichten, so wird es auch $\frac{d\sigma}{\sigma}$[1].

23. In wechselnden Magnetfeldern[2] bleibt der Widerstand des Widerstands beim Übergang von schwachen zu stärkeren Feldern hinter dem zu erwartenden zurück, beim umgekehrten Gang bleibt er zu hoch. Der Betrag der Abweichung hängt von der Zeit ab, in welcher das Feld sich ändert. Die Wismutspirale gibt daher in magnetischen Wechselfeldern nicht die momentan wirkende Feldstärke an. Die Erscheinung läßt darauf schließen, daß das Wismut eine Art viskoser Hysteresis des Widerstandes besitzt[3].

24. Bei sehr tiefen Temperaturen ist die Zunahme des Widerstandes durch den Magnetismus erheblich größer als bei höheren Temperaturen. Dies zeigen die Versuche von DEWAR und FLEMING[4], bei denen sie elektrolytisches Wismut in ein magnetisches Feld brachten. Es ergaben sich folgende Werte für den Widerstand eines Zentimeterwürfels in Ohm:

Temperaturen	Stärke des Magnetfeldes (C.G.S.)		
	0	1400	2756
+ 20°	1·679	1·700	1·792
− 202°	0·5723	1·4435	2·6801

V. Leitungsfähigkeit flüssiger und erstarrender Körper.

25. Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers bei 0° und ihr Temperaturkoeffizient sind oben (p. 350) angegeben. Sie ändert sich mit der Temperatur viel weniger als die der festen Metalle.

Für Temperaturen zwischen − 30° und + 45° fand C. L. WEBER[5]

$$\alpha = -0{\cdot}000927 \quad .$$

Läßt man das Quecksilber erstarren, so tritt beim Festwerden eine bedeutende Erhöhung der Leitungsfähigkeit ein. Die Leitungsfähigkeit ist für das feste Metall beim Schmelzpunkt etwa viermal so groß, als für das flüssige, unmittelbar vor dem Erstarren[6].

[1] S. a. E. VAN EVERDINGEN jr., Arch.-Néerland (2) 6. 294. 1901. J. J. THOMSON, Phil. Mag. (6) 2. 353. 1902. — [2] W. EICHHORN, DRUDES Ann. 3. 20. 1900. — [3] S. a. G. C. SIMPSON, Phil. Mag. (6) 2. 300. 1901. — [4] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Proc. Roy. Soc. 60. 72. 1896. — [5] C. L. WEBER, WIED. Ann. 25. 249. 1885 (s. auch L. GRUNMACH, WIED. Ann. 35. 764. 1888, und Diskussion). — [6] Auch BOUTY u. CAILLETET fanden (C. R. 100. 1188. 1885) eine Steigerung der Leitungsfähigkeit im Verhältnis von 1 : 4·087. Ebenso J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Proc. Roy. Soc. 60. 76. 1896, die das erstarrte Hg bis − 200° untersuchten und fanden, daß der Widerstand beim absoluten Nullpunkt gegen Null konvergiert.

Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes des festen Quecksilbers wird

$$0\cdot004549 \quad ,$$

ist also nicht mehr weit von dem Wert desselben für andere feste Metalle entfernt.

26. Geschmolzenes Kalium und Natrium wurden von MATTHIESSEN[1] untersucht.

Solange Natrium fest ist, also unterhalb des Schmelzpunktes 96^0, war die Leitungsfähigkeit

$$\lambda = 32\cdot54 - 0\cdot1179\,t + 0\cdot000127\,t^2 \quad .$$

Im flüssigen Zustand von $96\cdot1^0$ bis 120^0 war

$$\lambda = 23\cdot38 - 0\cdot07222\,t \quad ,$$

also auch hier ist der Temperaturkoeffizient im flüssigen Zustand kleiner als der für feste Metalle.

Bei Kalium wurde ebenso gefunden:

Im festen Zustand $(0-46\cdot8^0)$ . . . . $\lambda = 20\cdot14 - 0\cdot0819\,t + 0\cdot000235\,t^2$,
im erweichenden Zustand $(46\cdot8-56\cdot8^0)$ $\lambda = 668\cdot26 - 40\cdot402\,t + 0\cdot83801\,t^2 - 0\cdot0058155\,t^3$.
im flüssigen Zustand $(56\cdot8-100^0)$ . . $\lambda = 13\cdot35 - 0\cdot08393\,t$.

Beim Festwerden von geschmolzenen K und Na wird also, wie bei Hg, der Widerstand sprungweise geringer.

27. Dasselbe findet bei Zinn[2] und Blei[3] und Kadmium[4] statt. Dagegen wird umgekehrt (nach DE LA RIVE) beim Festwerden von geschmolzenem Wismut und Antimon der Widerstand sprungweise höher. DE LA RIVE gibt folgende Zahlen für die Leitungsfähigkeit der Metalle bei verschiedenen Temperaturen t und beim Schmelzpunkt τ (sowohl vor dem Schmelzen als nachher). Die Leitungsfähigkeit des Quecksilbers (bei 21^0) ist $=1$ gesetzt.

	$t = 358^0$	$t = 440^0$	$t = 460^0$	τ	
				fest	flüssig
Zinn	1·88	—	1·42	4·4	2·0
Zink	—	2·58	—	5·2	2·6
Blei	—	—	0·771	1·9	1·0
Kadmium . .	—	2·62	—	5·0	2·8
Wismut . . .	0·70		0·596	0·43	0·73
Antimon . . .	—		0·783	0·59	0·84

Bezeichnet r_1 den Widerstand bei 358^0, r_2 den bei 860^0, so ist $\frac{r_2 - r_1}{r_1} =$

0·32 für Eisen ,
0·24 „ Blei ,
0·18 „ Wismut .

28. VINCENTINI und OMODEI[5] finden die für die festen Metalle folgende Änderung des Widerstandes mit der Temperatur bis zum Schmelzpunkt ε.

Es ist

$$w_t = w_0(1 + a\,t + b\,t + c\,t^3) \quad .$$

---

[1] A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **100**. 188. 1857. — [2] W. SIEMENS, POGG. Ann. **113**. 99. 1861. — [3] A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **116**. 379. 1862. — [4] DE LA RIVE, C. R. **57**. 698. 1863. — [5] G. VICENTINI und D. OMODEI, Atti Acc. di Torino **25**. 1889; Beibl. **64**. 177. 1890.

Metall	Schmelzpunkt τ	a 10⁶	b 10⁹	c 10¹²
Zinn	226·5	4951	8544	8500
Wismut	271	1176	5532	12890
Thallium	294	4108	3016	8183
Kadmium	318	4021	947·5	3650
Blei	325	4039	81·2	3214

Das Verhältnis des Widerstandes des geschmolzenen Metalls w_g zu den des festen Metalls w_f, beim Schmelzpunkt, ist folgendes:

	$\frac{w_g}{w_f}$
Zinn	2·21
Wismut	0·45
Thallium	2·00
Kadmium	1·96
Blei	1·95

Die geschmolzenen Metalle zeigen dann weiter folgende spezifischen Widerstände σ beim Schmelzpunkt und folgende Temperaturkoeffizienten α desselben zwischen dem Schmelzpunkt und 350⁰.

	σ	$\alpha \cdot 10^5$
Zinn	0·4044	59
Wismut	1·032	41
Thallium	0·585	35
Kadmium	0·256	13
Blei	0·7205	52
Natrium	0·088	
Kalium	0·133	
Zink	0·252	
Silber	0·77	

In ähnlicher Weise fand VASSURA[1] die spezifischen Leitungsvermögen im geschmolzenen Zustand $\varkappa_g$ und im festen Zustande $\varkappa_f$ beim Schmelzpunkt, sowie bei 0⁰ $\varkappa_0$ folgendermaßen:

	$\varkappa_g$	$\varkappa_f$	$\varkappa_0$	$\frac{\varkappa_f}{\varkappa_g}$
Zinn	47·38	22·28	10·01	2·12
Wismut	128·03	274·50	129·11	0·46
Kadmium	34·75	17·58	6·60	1·97

Bei Zinn und Kadmium stimmen diese Zahlen mit denen von VICENTINI und OMODEI überein, bei Wismut, wohl wegen der verschiedenen Reinheit, schlecht.

II. Elektrische Leitungsfähigkeit von Legierungen und Amalgamen.

A. Legierungen.

28. Zwei Gruppen von Legierungen. Da die Leitungsfähigkeit der Metalle sehr wesentlich von dem Grade ihrer Reinheit abhängt, da sie sehr bedeutend durch kleine Beimengungen von anderen Metallen verändert wird, so unternahm MATTHIESSEN eine ausführliche Untersuchung des Verhaltens der

[1] G. VASSURA, Nuov. Cim. (3) 31. 25. 1892.

Legierungen, da aus diesen die Gesetze über die Veränderung der Leitungsfähigkeit von Metallen durch Beimengungen sich ergeben konnten.

Aus den Untersuchungen der verschiedenen Beobachter, insbesondere von Matthiessen und Holzmann[1] und Matthiessen und Voigt[2] ergab sich, daß in bezug auf ihre Legierungen die Metalle sich in zwei Gruppen einteilen lassen, welche verschiedene Eigenschaften haben.

I. Zur Gruppe I gehören:

Blei, Zinn, Kadmium, Zink.

Diese Gruppe hat folgende Eigenschaften:

α) Die Legierungen dieser Metalle untereinander haben das mittlere Leitungsvermögen der in ihnen gemischten Volumina der einzelnen Metalle.

β) Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist bei ihnen nahezu derselbe, wie für die reinen Metalle, nämlich im Mittel 0·002930.

II. Zur Gruppe II gehören:

Wismut, Antimon, Platin, Palladium, Eisen, Aluminium, Natrium, Gold, Kupfer, Silber, Thallium.

Diese Gruppe hat folgende Eigenschaften:

α) Wird eines dieser Metalle mit einem Metall der Gruppe I legiert, auch wenn nur wenig von I in die Legierung eintritt, so ist die Leitungsfähigkeit der Legierung bedeutend kleiner, als es nach dem Verhältnis der Volumina folgen würde.

β) Ein Metall der Gruppe I kann viel von der Gruppe II aufnehmen, ohne daß die Leitungsfähigkeit von I sich bedeutend ändert.

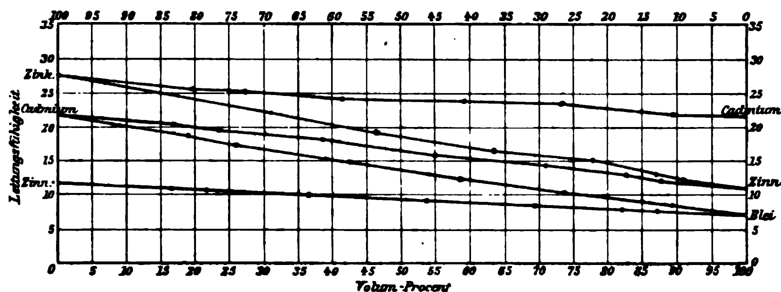
γ) Legierungen aus zwei Metallen der Gruppe II untereinander haben gewöhnlich kleinere Leitungsvermögen, als den gemengten Volumina entsprechen.

δ) Die Abnahme des Leitungsvermögens mit steigender Temperatur ist für die Legierungen dieser Gruppe geringer als für die reinen Metalle und die Gruppe I.

Aus den Zahlenwerten für die Leitungsfähigkeit der Legierung gelang es in der Tat Matthiessen und Voigt in manchen Fällen die Leitungsfähigkeit reiner Metalle aus der von käuflichen, also verunreinigten abzuleiten[3].

Das verschiedene Verhalten dieser Gruppen läßt sich am besten aus den folgenden drei Figuren ersehen.

Figur 136 stellt die Leitfähigkeit von Legierungen der Gruppe I dar. Man



Figur 136.

sieht, daß die Linien Grade sind. Die Abszissen sind Volumenprozente, die Ordinaten sind die Leitfähigkeiten. Die Figur enthält die Legierungen

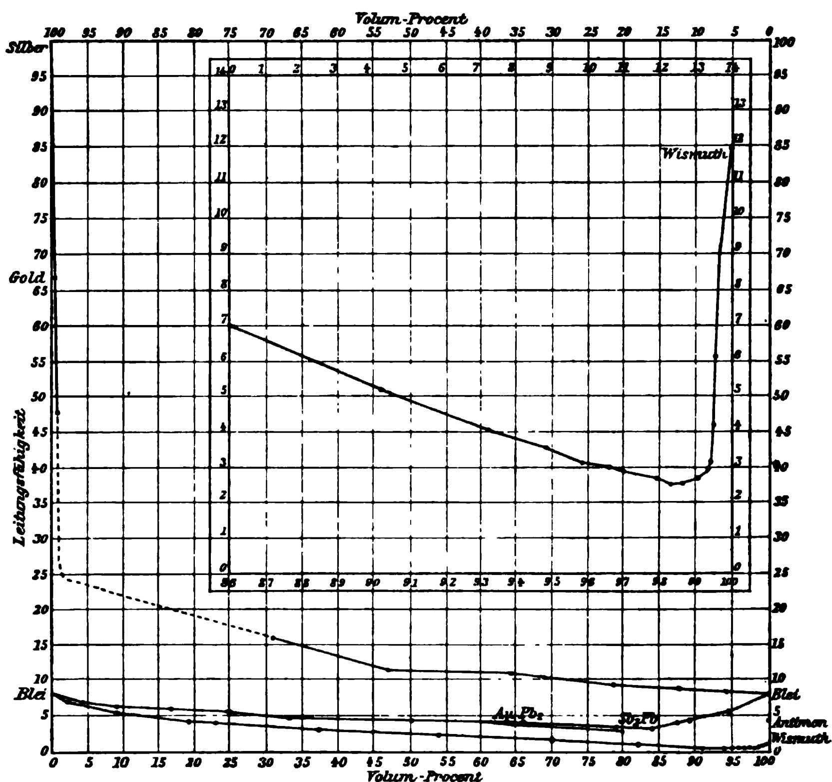
[1] A. Matthiessen u. M. Holzmann, Pogg. Ann. **110.** 190. 1860. — [2] A. Matthiessen u. C. Voigt, Pogg. Ann. **116.** 369. 1862; **122.** 19. 1864. — [3] A. Matthiessen u. C. Voigt, Pogg. Ann. **122.** 68. 1864.

Blei–Zinn	Zinn–Kadmium	Kadmium–Zink
Blei–Kadmium	Zinn–Zink	
Blei–Zink		

Figur 137 stellt in derselben Anordnung Legierungen von Metallen der Gruppe II vor, nämlich Legierungen von

Blei mit Wismut,
„ „ Antimon,
„ „ Gold,
„ „ Silber.

Bei geringem Prozentgehalt der Legierungen mit Metallen aus der Gruppe I



Figur 137.

fällt die Kurve der Leitfähigkeit, während die Metalle der Gruppe I durch bedeutenderen Prozentgehalt aus der Gruppe II wenig affiziert werden.

Endlich zeigt Figur 138 Legierungen von zwei Metallen der Gruppe II, nämlich

Kupfer mit Silber	Gold mit Silber
„ „ Gold	Silber „ Wismut.

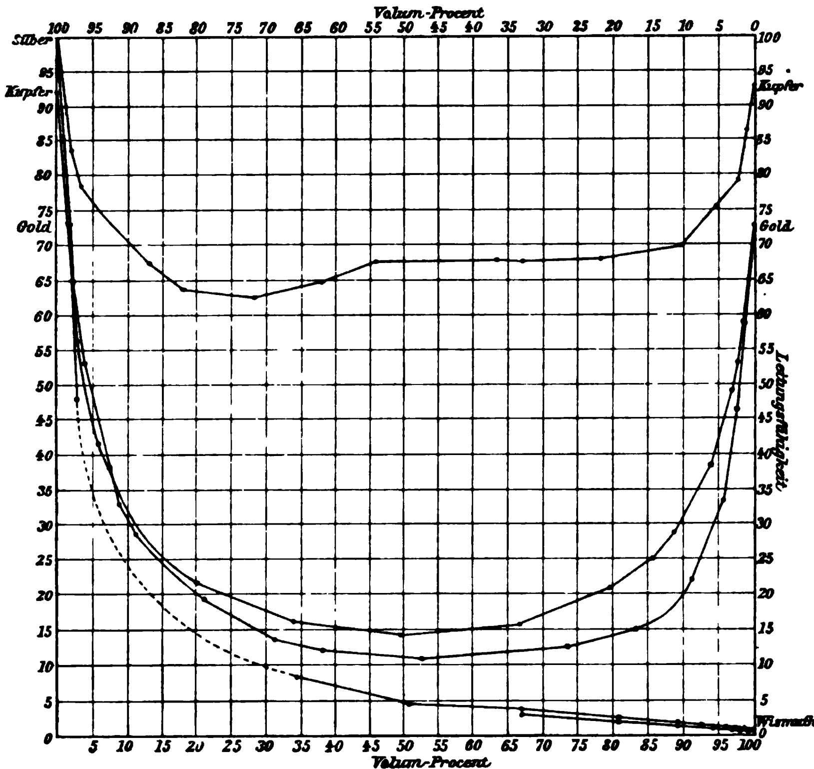
Die Kurven dieser Gruppe zeigen auf beiden Seiten ein schnelles Fallen bis zu einem Minimum der Leitfähigkeit.

29. Die Untersuchung der Leitfähigkeit von Legierungen hat in der letzten Zeit erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem durch van't Hoff die Legierungen

als feste Lösungen aufgefaßt werden. Daher sind die Legierungen jetzt wieder Gegenstand ausführlicher Untersuchung.

Die Abhängigkeit des Widerstandes der Legierungen von der Temperatur ist auch zuerst von MATTHIESSEN und VOIGT untersucht worden[1]. Weitere Untersuchungen sind von MAC GREGOR und KNOTT[2], RAINY und CLAKSON[3], BARUS[4], LE CHATELIER[5], VICENTINI und CATTANEO[6] und anderen[7] angestellt worden.

R. HAAS[8] hat eine Reihe von Legierungen von Kupfer mit Zink auf ihren spezifischen Widerstand und auf den Temperaturkoeffizienten desselben zwischen

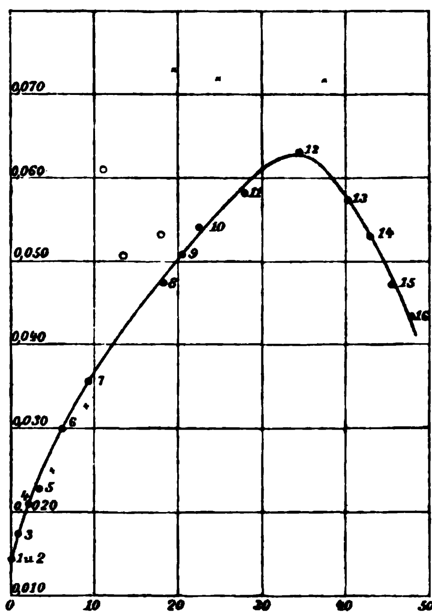


Figur 138.

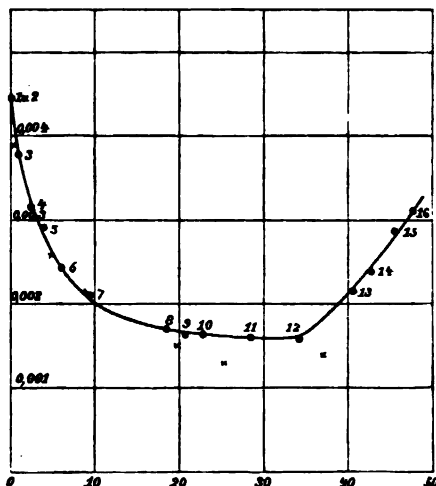
0 und 100° untersucht. Dabei gingen die Legierungen von 0 Gewichtsprozenten Zink im Kupfer bis zu 46·85% (16 Legierungen), ferner wurden noch eine

[1] A. MATTHIESSEN u. C. VOIGT, POGG. Ann. **122.** 19. 1884. — [2] MAC GREGOR und J. C. KNOTT, Trans. Roy. Soc. Edinb. **28.** 321. 1877. — [3] RAINY u. CLAKSON, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1885/86. p. 686. — [4] C. BARUS, SILL. Journ. (3) **36.** 427. 1888. — [5] H. LE CHATELIER, C. R. **111.** 414. 1890. — [6] G. VICENTINI u. C. CATTANEO, Atti Lincei (5) **1.** 1. Sem. p. 419. 1892; Rend. Linc. **1.** 1. Sem. p. 383. 1892. — [7] Von speziellen Untersuchungen mehr technischer Bedeutung über gewisse Legierungen sind noch folgende anzuführen: Legierungen mit Aluminium behandelte CH. SCOTT u. J. W. RICHARDS, L'éclairage électrique **8.** 412. 1896. J. W. RICHARDS u. J. A. THOMSON, Chem. News **75.** 217. 1897. Legierungen mit Kupfer: LAGARDE, Elektrot. Ztschr. **14.** 531. 1893. Legierungen mit Zink und Antimon: G. VICENTINI u. C. CATTANEQ, Rend. Linc. **1.** (1. Sem.) 383. 1892. Eine sehr ausführliche Untersuchung von mehr als 100 Legierungen von Eisen und Nickel und Zusätzen von Mn, Wo, C, As, Cr, Si haben H. F. BARRET, W. BROWN und R. A. HADFIELD publiziert, I. Inst. Electr. Eugin. **156.** 674. 1902. S. das Referat darüber von E. GUMLICH. Elektrot. Ztschr. **23.** 101. 1902, ferner A. BARRET, Proc. Roy. Soc. **69.** 480. 1902. Legierungen von Stahl und Eisen behandalt C. BENEDIKS, Ztschr. f. phys. Chemie **40.** 545. 1902. — [8] R. HAAS, WIED. Ann. **52.** 673. 1894.

Legierung von Kupfer mit 99·53 % Zink und reines Zink untersucht. Die spezifischen Widerstände (in Ohm) stiegen von dem reinen Kupfer ($\sigma = 0·01576$), wie es Figur 139 zeigt, bis zu der Legierung von 34·23 % Zink ($\sigma = 0·6302$), um dann wieder rasch zu fallen. Die Zahlen in der Kurve geben die Nummern der Legierungen an (Abszissen sind die Prozentgehalte an Zink, Ordinaten die spezifischen Widerstände). Die Temperaturkoeffizienten ergaben sich für das reine Kupfer zu 0·004816, sie fielen bis zur zwölften Legierung von 34·3 % auf 0·001579, um dann wieder zu steigen, wie es Figur 140 zeigt, in welcher die Abszissen die Prozentgehalte Zink, die Ordinaten die Temperaturkoeffizienten sind. Derartige Maxima bezw. Minima sind früher nicht beobachtet worden (vergl. Figur 137). Der Verfasser hält es für wahrscheinlich, daß Kupfer und Zink in der Schmelzhitze eine feste Verbindung zu Cu_2Zn eingehen.



Figur 139.



Figur 140.

Die Versuche von HAAS wurden bestätigt und erweitert von R. H. WEBER[1], der nach einer Dämpfungsmethode auch Legierungen von Kupfer mit höherem Zinkgehalt untersuchte. Es ergibt sich aus dieser Arbeit, daß von reinem Kupfer an der Widerstand erst steigt bis zu 30—40 % Zink, dann fällt, bis ca. 50 % Zink, aber mit sehr scharfer Wendung wieder steigt bis etwa 66 % Zink, um dann zum Widerstand des reinen Zinks abzufallen. Einen solchen Verlauf der Kurve hat LIEBENOW[2] aus seiner Theorie vorhergesagt.

30. Die leicht schmelzbaren Legierungen sind von C. L. WEBER[3] untersucht, nämlich ROSEsches, LIPOWITZsches und WOODsches Metall.

(ROSEsches Metall . .	48·90	Thle.	Bi + 23·55 Sn + 27·54 Pb
LIPOWITZsches Metall	49·98	„	Bi + 12·76 Sn + 26·88 Pb + 10·38 Cd
WOODsches Metall .	55·74	„	Bi + 13·73 Sn + 13·73 Pb + 16·80 Cd.)

Im flüssigen Zustand ändern diese drei Legierungen ihren Widerstand mit abnehmender Temperatur nur wenig, sodaß der Widerstand mit abnehmender Temperatur abnimmt und zwar beim ROSEschen Metall um 0·0007, beim LIPOWITZschen um 0·005 seines Wertes pro Grad. Beim Erstarren zeigt sich, wie

[1] R. H. WEBER, WIED. Ann. **68.** 105. 1899. — [2] C. LIEBENOW, Encyklopädie der Elektrochemie **10.** — [3] C. L. WEBER, WIED. Ann. **27.** 145. 1886.

bei den reinen Metallen (s. p. 366), eine plötzliche starke Abnahme des Widerstandes, beim ROSEschen Metall um 20%, beim LIPOWITZschen um 54%, während dieser Sprung z. B. beim Quecksilber 400% beträgt (s. o. p. 365). In einer folgenden Arbeit untersuchte WEBER[1] einige Legierungen von Zinn und Blei und von Zinn und Wismut. Die Blei–Zinn-Legierungen bekommen beim Schmelzen eine rapide Widerstandsvermehrung von 50—60%, wie ja auch reines Blei und Zinn (s. o. p. 366). Dagegen zeigten die Wismut–Zinn-Legierungen beim Schmelzen eine Abnahme des Widerstandes, wie das reine Wismut selbst[2] (s. o. p. 365).

31. Die Legierungen von Metallen mit Metalloiden, namentlich Phosphor und Arsen (auch Schwefel, Selen, Tellur), sind ebenfalls von MATTHIESSEN und HOLZMANN untersucht worden[3]. In jüngster Zeit hat RIETZSCH[4] zuerst genauer Legierungen von Kupfer mit Phosphor und Arsen untersucht und die Resultate von MATTHIESSEN und HOLZMANN bestätigt gefunden, daß schon sehr geringe Zusätze von Phosphor und Arsen die Leitfähigkeit des Kupfers bedeutend vermindern. Durch Zusatz von 0·87% Phosphor wird die Leitfähigkeit des Kupfers schon von 100 auf 20·6 vermindert, durch Zusatz von 2·5% Phosphor auf 7·77, durch Zusatz von 2·8% Arsen auf 14·12. Über die Beziehungen zur Wärmeleitung s. u. p. 379.

32. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur ist bei den meisten Legierungen eine sehr viel geringere als bei den reinen Metallen. Der Temperaturkoeffizient zeigt bei ihnen zum Teil nur den zehnten Teil des Wertes, den er bei reinen Metallen hat: So hat Neusilber den Temperaturkoeffizienten $\alpha = 0{\cdot}00036$.

Insbesondere sind es Legierungen mit Nickel und Mangan, welche sich durch besonders geringe Temperaturkoeffizienten für den Widerstand auszeichnen, ja diese Legierungen haben sogar zum Teil einen negativen Temperaturkoeffizienten, der aber auch äußerst klein ist.

Legierungen von Ferromangan (mit 7·9% Mn) und chemisch reinem Kupfer wurden von NICHOLS[5] untersucht.

Legierungen von x% Cu und $(100-x)$% Ferromangan haben folgende spezifische Widerstände ϱ und folgende Temperaturkoeffizienten α des Widerstandes (zwischen 20 u. 100°).

x =	100	99·26	91·88	86·98	80·40	70·65
ϱ =	1	1·19	11·28	20·4	27·5	45·11
$10^6\,\alpha$ (hart) . . =	3202	2167	188	16	22	−24
$10^6\,\alpha$ (angelassen) =	—	—	184	80	66	21

Ferner haben Nickellegierungen die Temperaturkoeffizienten

	$10^6\,\alpha$ (hart)	$10^6\,\alpha$ (angelassen)
78·28% Cu, 14·07% Ferromangan, 7·65% Ni	−11	+7
52·51 „ „ 31·27 „ „ 16·22 „ „	−39	−32

Es sind also die Legierungen von Kupfer mit Nickel und Mangan, welche sehr kleine und sogar negative Temperaturkoeffizienten besitzen.

33. Diese Eigenschaft vieler Legierungen, ihren Widerstand mit der Temperatur wenig zu ändern, macht diese besonders geeignet zur Herstellung von Widerständen für Rheostaten, die unveränderlich mit der Temperatur sein sollen. Es sind eine große Reihe von Legierungen für diesen Zweck angegeben und mit besonderem Namen bezeichnet worden. Am meisten angewendet werden in Deutschland für diese Zwecke die als Konstantan und Manganin bezeichneten

[1] C. L. WEBER, WIED. Ann. **34.** 576. 1888. — [2] Die Resultate von C. CATTANEO, Atti di Torino **27.** (11) 419. 1891 über leicht flüssige Legierungen stimmen mit denen von C. L. WEBER überein. — [3] A. MATTHIESSEN u. M. HOLZMANN, POGG. Ann. **110.** 222. 1860. — [4] A. RIETZSCH, DRUDES Ann. **3.** 403. 1900. — [5] E. L. NICHOLS, SILL. Journ. (3) **39.** 471. 1890.

Legierungen. Konstantan enthält 60 % Cu, 40 % Ni. Manganin[1] enthält 84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni. Auch Patentnickel (75 % Cu, 25 % Ni) und Nickelin[2] (62 % Cu, 20 % Zn, 18 % Ni) werden benutzt. Die spezifischen Widerstände σ und Temperaturkoeffizienten α dieser Legierungen sind folgende:

	$\sigma \cdot 10^4$	α
Manganin	0·42	0·00 bis 0·0003
Konstantan . . .	0·49	− 0·0003 bis + 0·0005
Nickelin	0·42	0·0023
Patentnickel . . .	0·33	0·002

Eine große Anzahl von verschiedenen Legierungen sind von DEWAR und FLEMING in dem Intervall von + 200° bis − 200° untersucht worden. Die Resultate und die Zusammensetzung dieser Legierungen sind oben p. 354 angegeben.

34. Da die Legierungen von Kupfer mit Nickel sich durch so kleine Temperaturkoeffizienten auszeichnen, so lag die Vermutung nahe, daß auch Legierungen von Kupfer mit Kobalt dieselbe Eigenschaft haben. Aus diesem Grunde wurden Legierungen von Kupfer mit Kobalt in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt von REICHARDT[3] auf ihren Widerstand und dessen Temperaturkoeffizienten (zwischen 0 und 150°) untersucht. Es ergaben sich folgende Zahlen:

Gewichtsprozente Kobalt	Spez. Widerstand bei 20° in Mikrohm cm	Temperaturkoeffizient α
0	1·672	0·00445
1·5	6·76	1084
1·9	8·80	0859
3·1	9·45	768
4·1	9·45	771
6·7	10·02	801
13·9	10·72	776
23·6	11·43	817
34·4	12·10	936
46·6	11·34	0·00132
59·4	12·92	143
70·3	14·79	150
80·5	16·51	166
90·4	24·30	167
99·8	9·73	0·00326

Zwischen 90·4 % Cu und 99·8 % Co muß die Legierung also ein Maximum des Widerstands haben. Die Abhängigkeit des Widerstands von der Temperatur ist für alle diese Legierungen linear. Der Wert des spezifischen Widerstands für das reine Kobalt (99·8 %) stimmt mit dem von MATTHIESSEN und VOIGT überein. Die Kobaltlegierungen haben also nicht dieselbe Eigenschaft wie die Nickellegierungen.

35. Die Leitfähigkeit der Legierung aus Palladium und Wasserstoff wurde zuerst von BECKER[4], DEWAR[5], am ausführlichsten von KNOTT[6] bestimmt. Bei einer erneuten Untersuchung fand KRAKAU[7], daß der elektrische Widerstand des Palladiums bei Okklusion geringer Quantitäten Wasserstoff verschiedenen Zu-

[1] Über Manganin s. MILLTHALER, WIED. Ann. **46.** 297. 1892. E. WIECHERT, WIED. Ann. **52.** 67. 1894. ST. LINDECK, WIED. Ann. **46.** 515. 1892. K. FEUSSNER u. ST. LINDECK, Wiss. Abh. d. Reichsanstalt **2.** 501. 1895; Ztschr. f. Instrumentenk. 1895. p. 394 u. 423. — [2] Über Nickelin, Platiniridium und Platinsilber s. J. KLEMENČIČ, Wien. Ber. **97.** (IIa.) 838. 1888. Über andere technisch brauchbare Legierungen E. v. AUBEL, Journ. de Phys. (3) **4.** 72. 1893; (3) **6.** 529. 1897. — [3] G. REICHARDT, DRUDES Ann. **6.** 832. 1901. — [4] E. GRAHAM, POGG. Ann. **136.** 317. 1869. — [5] J. DEWAR, Trans. Roy. Soc. Edinb. **27.** 1881. — [6] J. C. KNOTT, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1882/83. p. 181. — [7] A. KRAKAU, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. **24.** (1) 628. 1892; Ztschr. f. phys. Chem. **17.** 689. 1898.

wachs erleidet, je nachdem der Wasserstoff im Palladium nur gelöst oder als chemische Verbindung anwesend ist. Nach KNOTT ist der Widerstand des vollständig durch Wasserstoff gesättigten Palladiums 1·83 mal so groß, als der des reinen Palladiums, während BRUCCHIERI[1] ihn nur 1·553 mal so groß findet.

B. Amalgame.

36. Die Amalgame zeigen bekanntlich im festen Zustande Änderungen in der Zusammensetzung und der Kontinuität. Daher sind auch die Angaben über die Leitungsfähigkeit derselben im festen Zustand sehr widersprechend. Untersucht man die Amalgame im flüssigen Zustand, so muß man sehr sorgfältig gleichmäßige Temperatur und gleichmäßige Mischung herzustellen suchen. Die Leitungsfähigkeit verschiedener Amalgame hat C. L. WEBER[2] zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, wo sie fest waren, dann aber, um alle Struktureinflüsse zu vermeiden, bei hoher Temperatur[3] (240—260°) untersucht, und zwar Legierungen von Hg mit Sn, Bi, Pb und Cd.

Es zeigte sich, daß die Leitungsfähigkeit der Legierungen nicht die mittlere Leitungsfähigkeit der Komponenten ist. Der Widerstand nimmt stets rasch ab, sobald dem Quecksilber nur wenige Prozente fremden Metalls zugesetzt werden. Bei weiterem Zusatz fremden Metalls nähert sich bei Sn und Cd der Widerstand der Legierung dem des fremden Metalls. Dagegen erreicht der Widerstand bei Bi- und Pb-Amalgamen zuerst ein Minimum, nimmt dann zu und erreicht ein Maximum, von dem aus es wieder sinkt.

Bei gewissen Prozentgehalten der Amalgame an zugesetzten Metallen treten Maxima der Leitfähigkeit auf, die vermutlich auf Bildung von Verbindungen beruhen.

37. Eine große Anzahl von Amalgamen hat BATTELLI[4] untersucht, nämlich Amalgame von Wismut, Kadmium, Blei, Zink, Kupfer, Silber, Natrium.

GRIMALDI[5] untersuchte Amalgame von Kalium und Natrium.

VICENTINI und CATTANEO untersuchten Wismutamalgame[6] und Blei- und Kadmiumamalgame[7], dann VICENTINI[8] allein Zinnamalgame.

ENGLISCH[9] untersuchte ein Wismut—Bleiamalgam 3 Hg + 1 Pb + 1 Bi und bestimmte die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

v. SCHWEIDLER[10] maß den Widerstand einiger Kadmium—Blei-, Zink-, Kupferamalgame bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte zugleich die Viskosität derselben.

GRESSMANN[11] untersuchte Bleiamalgame bis zu niedrigen Temperaturen (unter —50°) und

WILLOWS[12] bestimmte den Widerstand von Amalgamen zwischen 15 und 95°, und zwar Amalgame von Zink, Zinn, Kadmium und Magnesium. Die Temperaturkoeffizienten werden in ihrem Gange bei bestimmten Temperaturen unregelmäßig, woraus er auf die Bildung von Verbindungen schließt.

Zinnamalgame hat R. H. WEBER[13] bei gewöhnlicher Temperatur und bei + 275° untersucht.

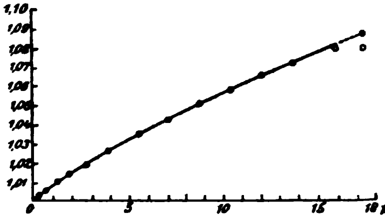
A. LARSEN[14] hat für eine Reihe schwacher Amalgame von Blei, Zink, Kadmium, Zinn und Wismut die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur und Konzentration bestimmt. Dabei war der Prozentgehalt der Amalgame p (p Gramm Metall in 1000 g Hg) in folgenden Grenzen enthalten:

---

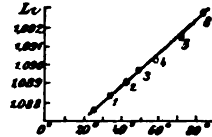
[1] G. BRUCCHIERI, Electrician **32.** 91. 1893. — [2] C. L. WEBER, WIED. Ann. **23.** 474. 1884. — [3] C. L. WEBER, WIED. Ann. **31.** 243. 1887. — [4] A. BATTELLI, Rend. Acc. Linc. (4) **4.** 19. 1887. — [5] G. P. GRIMALDI, ibid. (4) **4.** 32. 1887. — [6] G. VICENTINI u. C. CATTANEO, Rend. Linc. (4) **7.** 95. 1891. — [7] G. VICENTINI u. C. CATTANEO, ibid. (5) **1.** 343. 1. Sem. 1892. — [8] G. VICENTINI, ibid. (4) **7.** 258. 1891. — [9] E. ENGLISCH, WIED. Ann. **45.** 591. 1890. — [10] E. R. v. SCHWEIDLER, Wien. Ber. **104.** 273. 1895. — [11] G. W. GRESSMANN, Phys. Review **9.** 20. 1899. — [12] R. S. WILLOWS, Phil. Mag. (5) **48.** 433. 1893. — [13] H. R. WEBER, WIED. Ann. **68.** 705. 1899. — [14] A. LARSEN, DRUDES Ann. **1.** 123. 1900.

Bleiamalgame . . .	$p = 0·302$ bis $17·29$
Zinkamalgame . .	$p = 0·095$ bis $16·78$
Kadmiumamalgame .	$p = 0·163$ bis $52·48$
Zinnamalgame . .	$p = 0·542$ bis $7·98$
Wismutamalgame .	$p = 0·612$ bis $30·65$.

Das Verhalten aller Metallamalgame war dasselbe und wird durch die Figuren 141—142 dargestellt, welche sich auf die Bleiamalgame beziehen.



Figur 141.



Figur 142.

Figur 141 zeigt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit (Hg = 1) von der Konzentration (Abszisse $p = 0$ bis 18). Figur 142 stellt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines Bleiamalgams von der Temperatur zwischen 20° und 80° dar.

III. Beziehung der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle und Legierungen zu ihrer Wärmeleitungsfähigkeit.

38. Die Leitungsfähigkeit der Metalle für Elektrizität ist nahezu proportional ihrer Leitungsfähigkeit für die Wärme. Dieser Satz wurde zuerst bewiesen von Wiedemann und Franz[1], nachdem er schon vorher von Forbes[2] ohne Beweis ausgesprochen war. Man nennt ihn das Wiedemann-Franzsche Gesetz. Diese Beziehung zeigt sich z. B. in folgender Reihenfolge der Metalle und Legierungen, wie sie von Wiedemann und Franz und dann von Wiedemann[3] allein aufgestellt ist. Alle Zahlen für die elektrische Leitungsfähigkeit k und für die Wärmeleitungsfähigkeit λ sind auf Silber = 100 reduziert.

	Ag	Cu	Au	Zn	Messing	Sn	Fe	Pb	Pt	Bi
k	100	73·0	53·2	28·1	23·6	15·2	11·9	8·4	8·4	1·8
λ	100	79·3	58·5	27·3	21·5	17·0	13·0	10·7	10·3	1·9.

	8 Cu 1 Zn	6·5 Cu 1 Zn	4·7 Cu 1 Zn	1 Cu 1 Zn	3 Sn 1 Bi	1 Sn 1 Bi	1 Sn 3 Bi	Rosesches Metall
k	27·3	29·3	31·1	25·8	10·1	5·6	2·3	4·0
λ	25·5	30·9	29·2	25·4	9·0	4·4	220	3·2.

Dieselbe Beziehung wurde dann von Chandler Roberts[4] für andere Legierungen, von F. E. Neumann[5] wieder für einige Metalle nach anderen Bestimmungsmethoden bewiesen. Von H. F. Weber[6] wurde zwar die Richtigkeit dieses Satzes bestritten, indes bisher ohne genaue Angaben seiner Versuchszahlen, dagegen haben die folgenden Untersuchungen von Kirchhoff und Hansemann[7] sowie von L. Lorenz[8] die Übereinstimmung der relativen Werte von $\varkappa$ und λ wieder festgestellt.

[1] G. Wiedemann u. R. Franz, Pogg. Ann. **89.** 498. 1853. — [2] G. Forbes, Proc. Roy. Soc. Edinb. **1.** 133. 1860. — [3] G. Wiedemann, Pogg. Ann. **95.** 337. 1855; **108.** 405. 1859. — [4] Chandler Roberts, Phil. Mag. (5) **8.** 551. 1879. — [5] F. E. Neumann, Ann. Chim. Phys. (3) **66.** 183. 1862. — [6] H. F. Weber, Züricher Vierteljahrsschrift **25.** 184. 1880. — [7] G. Kirchhoff u. G. Hansemann, Wied. Ann. **13.** 417. 1881. — [8] L. Lorenz, Wied. Ann. **13.** 598. 1881.

39. KIRCHHOFF und HANSEMANN fanden das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ bei 15^0 für vier Metalle nahezu gleich, bei Eisen aber abweichend. Ihre Zahlen sind folgende:

Metalle	λ_{15}	$\varkappa_{15}$	$\frac{\lambda_{15}}{\varkappa_{15}}$
Blei	7·93	4·569	1·74
Zinn	14·46	8·823	1·64
Zink	25·45	14·83	1·72
Kupfer	41·52	24·04	1·73
Eisen I	14·18	6·803	2·08
„ II	9·64	4·060	2·37
„ III	13·75	6·565	2·09

Sie sprachen die Vermutung aus, daß die Ausnahmestellung des Eisens mit seinem magnetischen Verhalten im Zusammenhang stehe.

40. Ausführlichere Versuche hat LORENZ unternommen. Er findet, daß sowohl bei 0^0 wie bei 100^0 $\frac{\lambda}{\varkappa}$ nahezu konstant ist und zwar besonders für gut leitende Metalle, daß aber für die schlecht leitenden Metalle dieses Verhältnis mit abnehmendem Leitungsvermögen wächst. Dagegen zeigt sich bei allen Metallen (das Eisen ausgenommen) das Verhältnis $\frac{\lambda_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$ konstant und zwar nahezu gleich 1·367, sodaß also

$$\frac{\lambda}{\varkappa} = T \cdot \mathrm{const.}$$

ist, wo T die absolute Temperatur ist, eine Beziehung, die LORENZ schon früher theoretisch als wahrscheinlich erkannt hatte[1]. Die Zahlen von LORENZ sind folgende, wobei die $\varkappa$ in (Ohmzentimeter)$^{-1}$ ausgedrückt sind, die λ sind in $\frac{\mathrm{cal.}}{\mathrm{cm \cdot sec.}}$ gegeben.

Metalle	λ_0 (C.G.S. cal.)	λ_{100} (C.G.S. cal.)	$\varkappa_0 \cdot 10^{-4}$ (Ohmcm.)$^{-1}$	$\varkappa_{100} \cdot 10^{-4}$ (Ohmcm.)$^{-1}$	$\frac{\lambda_0}{\varkappa_0} \cdot 10^9$	$\frac{\lambda_{100}}{\varkappa_{100}} : \frac{\lambda_0}{\varkappa_0}$
Kupfer	0·7198	0·7226	45·74	33·82	1574	1·358
Magnesium . .	0·3760	0·3760	24·47	17·50	1537	1·398
Aluminium . .	0·3435	0·3619	22·46	17·31	1529	1·367
Messing (rot) . .	0·2460	0·2827	15·75	13·31	1562	1·360
Kadmium . . .	0·2200	0·2045	14·41	10·18	1527	1·315
Messing (gelb) .	0·2041	0·2540	12·62	11·00	1617	1·428
Eisen	0·1665	0·1627	10·37	6·628	1605	1·530
Zinn	0·1528	0·1423	9·346	6·524	1635	1·334
Blei	0·0836	0·0764	5·141	3·602	1627	1·304
Neusilber . . .	0·0700	0·0887	3·766	3·632	1858	1·314
Antimon . . .	0·0443	0·0396	2·199	1·522	2011	1·294
Wismut . . .	0·0177	0·0164	0·929	0·633	1900	1·372

41. Bei der Ausnahmestellung, die das Eisen sowohl bei KIRCHHOFF und HANSEMANN, wie bei LORENZ zeigt, war es von besonderem Interesse, daß F. KOHLRAUSCH[2] bewiesen hat, daß beim Stahl die Härtung gleich große Änderungen im Wärmeleitungsvermögen, wie im elektrischen Leitungsvermögen hervorbringt. Es wurden zwei Stahlstäbe untersucht, von denen der eine geglüht und

[1] L. LORENZ, POGG. Ann. 147. 429. 1872. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 33. 678. 1888.

langsam erkaltet war, während der andere glasgehärtet war. Es ergab sich das Wärmeleitungsvermögen in absolutem Maße für

$$\begin{array}{ll} \text{harten Stahl } \lambda = 0{\cdot}062 \\ \text{weichen } „ \quad \lambda = 0{\cdot}111 \end{array} \left(\frac{\text{g}\cdot\text{cal}}{\text{cm}\cdot\text{sec}}\right) \quad .$$

Die auf Quecksilber bezogenen Leitungsvermögen für Elektrizität waren

$$\begin{array}{ll} \text{harter Stahl } k = 3{\cdot}3 & , \\ \text{weicher } „ \quad k = 5{\cdot}5 & . \end{array}$$

Das Verhältnis $\frac{\lambda}{k}$ war also:

$$\text{harter Stahl } \frac{\lambda}{k} = 0{\cdot}019 \quad ,$$

$$\text{weicher } „ \quad \frac{\lambda}{k} = 0{\cdot}020 \quad .$$

Während also bei hartem und weichem Stahl k ungefähr um das Doppelte verschieden ist, ist das Verhältnis von λ zu k angenähert dasselbe[1].

42. Die Messung der Wärmeleitungsfähigkeit ist eine Operation, welche noch lange nicht die Genauigkeit zu erreichen gestattet, welche bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit erzielt wird. Es war daher ein erheblicher Fortschritt für die Frage nach der Gültigkeit des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes und seiner Grenzen, als F. KOHLRAUSCH[2] eine Methode angab, welche eine direkte Bestimmung des Verhältnisses des Leitungsvermögens λ für Wärme und des Leitungsvermögens $\varkappa$ für Elektrizität und zwar bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht. Dieses Verhältnis bezeichnet man jetzt kurz als das Leitverhältnis.

Wenn man nämlich einen Stab durch einen hindurchgesendeten Strom vermittelst der JOULEschen Wärme erhitzt, während man die beiden Enden desselben auf konstanter Temperatur erhält, so bildet sich in dem Stabe ein stationärer Zustand der Temperaturverteilung aus, der verhältnismäßig wenig von der äußeren Wärmeleitung beeinflußt ist[3]. Mißt man nun an drei Stellen die Temperatur des Stabes und an denselben drei Stellen das elektrische Potential, so erhält man direkt das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$. Sind die beiden Endflächen auf den beinahe gleichen Temperaturen ϑ_1 und ϑ_3 gehalten und ist ihre Potentialdifferenz $\varphi = v_1 - v_3$, so gilt für einen in der Mitte des Stabes gelegenen Querschnitt, dessen Temperatur ϑ_2 sei

$$\int\limits_{\vartheta'}^{\vartheta_2} \frac{\lambda}{\varkappa}\, d\vartheta = \frac{1}{2}\,\frac{\varphi^2}{4} \quad ,$$

worin $\vartheta' = \frac{1}{2}(\vartheta_1 + \vartheta_3)$.

---

[1] Für eine Reihe von Metallen hat A. BERGET, C. R. **110**. 76. 1890 die Wärmeleitungsfähigkeit λ direkt bestimmt (s. Bd. III des Handbuchs) und maß auch die Leitungsfähigkeit für Elektrizität k zwischen 0 und 30°. Für das Verhältnis fand er:

	Kupfer	Zink	Messing	Eisen	Zinn	Blei	Antimon	Quecksilber
$10^2 \frac{\lambda}{k} =$	1·6	1·7	1·7	1·7	1·8	1·6	1·7	1·8 .

Diese Zahlen sind wohl ziemlich ungenau, insbesondere zeigt der Wert für das Eisen hier nicht die Ausnahmestellung wie oben. — [2] F. KOHLRAUSCH, Berl. Ber. **38**. 711. 1899; DRUDES Ann. **1**. 195. 1900. — [3] In ähnlicher Weise hat schon vorher P. STRANEO in zwei Arbeiten (Rend. Acc. Linc. (5) **7**. 197. u. 310. 1. Sem. 1898) die elektrische Heizung benutzt und sie auf eine Reihe von Metallen angewendet. (Die Arbeiten sind dem Verf. nur aus den Beibl. **22**. 658. 1898 zugänglich.) S. ferner G. R. DUNCAN, Applied Science Soc. of the Gill University Toronto 1899—1900. Die beiden Arbeiten sind in der Abhandlung von JÄGER und DIESSELHORST besprochen.

Ist also $\left[\frac{\lambda}{\varkappa}\right]$ der Mittelwert dieses Verhältnisses zwischen der Temperatur ϑ' und ϑ_2, und ist $\Theta = \vartheta_2 - \vartheta'$ diese Temperaturdifferenz, so ist

$$\left[\frac{\lambda}{\varkappa}\right] = \frac{\varphi^2}{8\,\Theta} \quad .$$

Durch Messung von $v_1\, v_2\, \vartheta_2\, \vartheta'$ kann man also $\frac{\lambda}{\varkappa}$ bestimmen.

43. Nach dieser Methode bestimmten JÄGER und DIESSELHORST[1] für die bereits oben (p. 349) angeführten Metalle und Legierungen das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ und zwar sowohl für Zimmertemperatur (18°) als für 100°.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle enthalten, wobei in bezug auf die Reinheit der Metalle die oben p. 349 angeführten Analysen nachzusehen sind. In der Tabelle ist ferner der Temperaturkoeffizient des Leitverhältnisses in Promille angegeben. Nach LORENZ sollte dieser Koeffizient für alle Metalle derselbe und zwar gleich ca. 3·67‰ sein. Da bei den oben Nr. 40 angeführten Zahlen von LORENZ die Kalorie für die Berechnung der Wärmeleitung zugrunde gelegt ist, hier aber 10^8 Erg, so muß man in der folgenden Tabelle die Werte von $\frac{\lambda}{\varkappa}$ durch 4·2 (1 Grammkalorie = $4{\cdot}2.10^8$ Erg.) dividieren, um sie mit denen von LORENZ vergleichbar zu machen.

Metall	$\frac{\lambda}{\varkappa}\cdot 10^8$ 18°	$\frac{\lambda}{\varkappa}\cdot 10^8$ 100°	Temp.-Koeff. ‰
1. Aluminium	636	848	4·37
2. Kupfer I	676	—	—
„ II	665	865	3·93
„ III	671	874	3·95
3. Silber	686	885	3·77
4. Gold I	727	929	3·60
„ II	709	914	3·75
5. Nickel	699	910	3·93
6. Zink I	705	914	3·85
„ II	672	871	3·85
7. Kadmium	706	909	3·73
8. Blei	715	938	4·07
9. Zinn	735	929	3·40
10. Platin I	775	—	—
„ II	753	1017	4·64
11. Palladium	754	1021	4·64
12. Eisen I	802	1065	4·32
„ II	838	1118	4·40
Stahl	903	1152	3·58
13. Wismut	964	1080	1·51
14. Rotguß	757	959	3·46
15. Konstante	1106	1314	2·39
16. Manganin	914	1110	2·74

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß bei der großen Gruppe von Metallen Kupfer, Silber, Gold, Nickel, Zink, Kadmium, Blei, Zinn das Gesetz

[1] W. JÄGER u. H. DIESSELHORST, Berl. Ber. 38. 719. 1899; Abh. d. Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3. 269. 1900.

von WIEDEMANN und FRANZ mit ziemlicher Annäherung, bis auf wenige Prozent, sich bestätigt und daß auch das Gesetz von LORENZ, daß das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ proportional der absoluten Temperatur sei, für diese Metalle bestätigt ist. Die Verfasser machen darauf aufmerksam, daß selbst beim Blei, welches die größte Abweichung von dem theoretischen Koeffizienten hat (4·07 ‰ gegen 3·67 ‰), die Abweichung durch Fehler von 1 % hervorgebracht worden sein kann, welche Fehlergröße nicht ausgeschlossen ist.

Platin und Palladium haben größeres Leitverhältnis und größeren Temperaturkoeffizienten (4·6 ‰). Aluminium und Wismut treten aus der obigen Gruppe heraus, indem für Aluminium das Leitverhältnis besonders klein (636), der Temperaturkoeffizient sehr groß (4·37 ‰) ist, während umgekehrt für Wismut das Leitverhältnis sehr groß (964), der Temperaturkoeffizient sehr klein ist (1·51). Doch stimmen hier die Zahlen der Beobachter nicht mit denen von LORENZ überein, der im Gegenteil für Aluminium Werte fand, die gut in die Hauptgruppe passen und für Wismut Werte, die nicht so weit abweichen, namentlich was den Temperaturkoeffizienten betrifft. Das Resultat für Wismut von JÄGER und DIESSELHORST ist möglicherweise durch die bekannten elektrothermischen und thermomagnetischen Eigenschaften des Wismuts gefälscht. Endlich zeigt sich auch hier, daß das Eisen aus der Hauptgruppe gänzlich heraustritt.

Die Legierungen geben erhebliche Abweichungen sowohl gegen das Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ, wie namentlich gegen das LORENZsche Gesetz[1].

44. Um den Grund für die Ausnahmestellung des Eisens gegen das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz aufzuklären, untersuchte F. A. SCHULZE[2] eine Reihe von Eisensorten speziell auf ihr Leitverhältnis, indem er sowohl die Wärmeleitungsfähigkeit λ, wie die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ direkt bestimmte. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ nimmt im allgemeinen mit wachsender elektrischer Leitfähigkeit für die einzelnen Eisensorten ab und steigt umgekehrt im allgemeinen mit wachsender Koerzitivkraft. Die erhaltenen Resultate sind folgende (für Zimmertemperatur und auf Kalorien bezogen):

Eisensorten	λ	$\varkappa \cdot 10^5$	$\frac{\lambda}{\varkappa}$
I. (Gußeisen)	0·0922	1·314	7017
II. Stahl	0·1417	6·278	2260
III. „	0·1125	4·853	2318
IV. Schmiedeeisen	0·1526	8·095	1885
V. Stahl	0·1118	4·654	2402
VI. Manganstahl[3] (10 % Mn) . .	0·0310	2·205	1406

Der Wert von $\frac{\lambda}{\varkappa}$ für Gußeisen ist enorm groß, dieses Eisen hatte auch bei weitem die größte Koerzitivkraft.

45. Während diese Untersuchung noch keine Aufklärung brachte, ging GRÜNEISEN[4] bei seinen Messungen von der Absicht aus, eine Reihe von Eisen-

[1] Das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz, sowie insbesondere die angenäherte Übereinstimmung des Temperaturkoeffizienten des Widerstandes der Metalle mit dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase haben Veranlassung zu Theorien über die Natur des elektrischen Widerstandes gegeben, die hier nur zitiert werden können. L. LORENZ, WIED. Ann. **13**. 422. 1881. W. OSTWALD, Ztschr. f. physikal. Chemie **11**. 310. 1893 u. C. LIEBENOW, Der elektrische Widerstand der Metalle. Halle 1898. — [2] F. A. SCHULZE, WIED. Ann. **63**. 23. 1897. — [3] Nach MITCHELL, Tracy Roy. Soc. Edinb. **35**. 947. 1890 ist für Manganstahl mit 9·8 % M bei 0° $\lambda = 0{\cdot}0328$ bei 100° $\lambda = 0{\cdot}04637$. — [4] E. GRÜNEISEN, DRUDES Ann. **3**. 43. 1900.

und Kupfersorten mit bekannten Verunreinigungen auf ihr Wärmeleitungs- und elektrisches Leitungsvermögen zu untersuchen. Er konnte aus seinen Messungen den Schluß ziehen, daß der Einfluß von Verunreinigungen auf die beiden Leitfähigkeiten ein verschiedener ist. Beide Leitfähigkeiten werden zwar durch Beimengungen fremder Bestandteile herabgedrückt, aber das Leitungsvermögen für Elektrizität $\varkappa$ stärker als das für Wärme λ. Daher wächst das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ mit abnehmendem elektrischem Leitungsvermögen. Dies zeigt sich zwar beim Eisen stärker als beim Kupfer, doch nimmt das Eisen dann in bezug auf das Leitverhältnis keine Ausnahmestellung mehr ein.

46. Diesen Schluß, daß die Ausnahmestellung des Eisens bloß auf den Verunreinigungen desselben beruht, stützen JÄGER und DIESSELHORST durch folgende Zusammenstellung, in der sie die untersuchten Werte für verschiedene Eisensorten zusammenstellen, mit Angabe der Verunreinigungen, soweit sie bekannt sind.

Beobachter	Verunreinigung in %	$\frac{\lambda}{\varkappa}\cdot 10^8$ (18°)	$\frac{\lambda}{\varkappa}\cdot 10^8$ (100°)	Temp.-Koeff. ‰
KIRCHHOFF u. HANSEMANN I	0·13 C 0·08 Si	835	—	—
„ „ II	0·52 C 0·34 Si	970	—	—
„ „ III	0·25 C 0·08 Si	840	—	—
LORENZ	—	738	1028	5·30
KOHLRAUSCH, Stahl glashart	—	750	—	—
„ „ ungehärtet	—	790	—	—
BERGET	—	715	—	—
STRANEO I	—	628	868	5·25
„ II	—	636	889	5·30
HALL	—	783	—	—
GRÜNEISEN, W. A. 14	0·1 C 0·1 (Si Mn etc.)	725	—	—
„ 2	0·6 C 0·4 (Si Mn etc.)	850	—	—
„ 3	1·0 C 0·2 (Si Mn etc.)	843	—	—
„ 4	1·5 C 0·3 (Si Mn etc.)	905	—	—
JÄGER u. DIESSELHORST I	0·1 C ? (Si Mn etc.)	802	1065	4·32
„ „ II	0·1 C 0·35 (Si Mn etc.)	838	1118	4·40
„ Stahl ungehärtet	1·0 C ? (Si Mn etc.)	903	1152	3·58

Aus diesen Zahlen schließen die Verfasser wie GRÜNEISEN, daß die Abweichungen des Eisens vom WIEDEMANN-FRANZschen Gesetz wesentlich auf die Beimengungen zurückzuführen sind. Dagegen scheint das LORENZsche Gesetz nicht zu gelten.

47. Was die Abweichung der Legierungen von dem Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ betrifft, so hat A. RIETZSCH[1] für eine Reihe von Legierungen von Kupfer und Phosphor und Arsen das Leitverhältnis bestimmt und findet, daß bei ihnen das Wärmeleitungsvermögen durch Zusätze von Phosphor und Arsen zum Kupfer stärker abnimmt, als das für Elektrizität, ein Verhalten, welches gerade entgegengesetzt ist dem der Legierungen von Metallen untereinander.

48. Es sei hier gleich angeführt, daß das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Kohlen ein ganz anderes als für die Metalle und Legierungen ist. CELLIER[2] hat die Wärmeleitungsfähigkeit λ und die elektrische Leitungsfähigkeit $\varkappa$ von vier verschiedenen Kohlen gemessen (in der Nähe von 6°) und fand für sie:

[1] A. RIETZSCH, DRUDES Ann. 3. 403. 1900. — [2] L. CELLIER, WIED. Ann. 61. 511. 1897.

	λ	$\varkappa$	$\frac{\lambda}{\varkappa}$
Graphit	0·701	13·049.10^{-9}	53·72.10^{6}
Retortenkohle	0·900	185·036.10^{-9}	2·158.10^{6}
Bogenlichtkohle I . . .	0·494	267·088.10^{-9}	1·844.10^{6}
„ II . . .	0·367	146·032.10^{-9}	2·509.10^{6}

Das Verhältnis $\frac{\lambda}{\varkappa}$ liegt also hier zwischen 1·8.10^6 und 53·72.10^6, während es bei den Metallen zwischen 0·07.10^6 und 0·12.10^6 liegt.

IV. Andere metallisch leitende Substanzen mit teilweise eigentümlichem Verhalten. Übergang zu den Elektrolyten.

49. Kohle. Die Kohle leitet in ihren verschiedenen Formen den Strom metallisch. Nur Diamant und reine Holzkohle sind Nichtleiter. Dagegen zeigen alle Kohlen eine Zunahme der Leitungsfähigkeit mit wachsender Temperatur[1]. Der spezifische Widerstand bei 0° liegt nach MURAOKA bei verschiedenen Kohlensorten (Hg = 1 gesetzt) zwischen 12·2 und 55·15 (bei FABERschen Bleistiften ist er 952). Die Abnahme des Widerstandes beträgt pro Grad zwischen 156·10^{-6} und 739·10^{-6} des ursprünglichen Wertes und wird bei steigender Temperatur meistens geringer[2].

DEWAR und FLEMING[3] haben den spezifischen Widerstand ϱ einiger Kohlen für das Temperaturintervall von + 100° bis − 182° bestimmt und erhielten ϱ (Widerstand eines Zentimeterwürfels in B.A.-Einheiten):

	100°	18·9°	1°	− 80°	− 100°	− 182°
1. Kohle aus einer Edisonlampe 1 .	—	4049·10^3	4090·10^3	4189·10^3	4218·10^3	4321·10^3
2. Kohle aus einer Edisonlampe 2 .	3835·10^3 (99°)	3911·10^3	3958·10^3	4054·10^3	4079·10^3	4180·10^3
3. Kohle aus einer Rawsonlampe .	6168·10^3	6308·10^3	6360·10^3 (0·8°)	6495·10^3	6533·10^3	—

Der Widerstand der Kohlen wächst also langsam und stetig bei abnehmender Temperatur[4].

50. Selen. Das Selen zeigt sehr eigentümliche Verhältnisse seines Leitungsvermögens, je nach der Modifikation, in der es angewendet wird. Durch Beleuchtung wird nämlich, wie WILLOUGHBY SMITH[5] zuerst publizierte, die Leitungsfähigkeit des Selens bedeutend erhöht.

[1] Literatur darüber: A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **103**. 428. 1858. — E. BEETZ, POGG. Ann. **111**. 619. 1860; **158**. 653. 1876; WIED. Ann. **12**. 73. 1881. — SCHRADER, Götting. Ber. 1875. p. 325 (F. AUERBACH, Götting. Ber. 1879. p. 259 widerlegt). — W. SIEMENS, WIED. Ann. **10**. 560. 1880. — J. BORGMANN, Beibl. **3**. 288. 1879. — H. MURAOKA, WIED. Ann. **13**. 307. 1881. — B. PIESCH, Wien. Ber. **102** II. 768. 1893. — J. W. HOWELL, Beibl. **21**. 635. 1897. — [2] Auch Silicium zeigt bei steigender Temperatur eine Abnahme des Widerstandes. F. LE ROY, C. R. **126**. 244. 1898. — [3] J. DEWAR u. J. A. FLEMING, Phil. Mag. (5) **34**. 326. 1892. — [4] Gepreßtes Kohlenpulver untersuchte F. STREINTZ, WIED. Ann. **3**. 1. 1900. — [5] WILLOUGHBY SMITH, SILL. Journ. **5**. 301. 1873.

Da dies eine dem Selen besondere Eigenschaft ist, die zum Beispiel selbst dem ihm so nahe stehenden Tellur nicht zukommt, so untersuchte SIEMENS die Eigenschaften des Selens in elektrischer Beziehung genauer. SIEMENS[1] unterscheidet, je nach der Behandlung des Selens, drei Modifikationen desselben:

Modifikation I: Kristallinisches Selen, welches aus amorphem Selen durch Erhitzung auf 100^0 erzeugt ist.

Modifikation II: Großkörniges Selen, welches aus amorphem Selen durch 10stündige Erhitzung auf 200^0 erzeugt ist.

Modifikation III. Selen, welches aus geschmolzenem Selen durch langsame Abkühlung entstanden ist.

	Modifikation I	Modifikation II	Modifikation III
Leitungsfähigkeit	$\frac{1}{1 \cdot 4.10^{12}}$	$\frac{1}{4 \cdot 10^9}$	$\frac{1}{8 \cdot 10^{10}}$

Modifikation III leitet völlig metallisch, Modifikation II scheint als eine Lösung von metallischem in kristallinischem Selen aufgefaßt werden zu müssen.

Die vielen einzelnen Eigentümlichkeiten dieser Modifikationen und anderer, welche durch rascheres oder langsameres Abkühlen entstehen, sind in den Originalarbeiten nachzusehen[2].

Die Modifikation II ist es nun, welche besonders die Eigenschaft zeigt, durch Beleuchtung ihren Widerstand erheblich zu verringern[3]. Doch sind auch die anderen kristallinischen Selenmodifikationen leicht empfindlich.

Diffuses und direktes Licht verringern den Widerstand des Selens und zwar momentan[4]. Diffuses Tageslicht verdoppelt schon die Leitungsfähigkeit, direktes Tageslicht kann sie auf mehr als das zehnfache steigern. Von den verschiedenen Farben wirkt Rot am stärksten, wie z. B. folgende Tabelle von SIEMENS zeigt, in der die Ablenkungen eines Galvanometers angegeben sind, das den Strom durch das Selenpräparat maß, woraus die Größe der Lichtwirkung sich berechnete:

	Dunkel	Violett	Blau	Grün	Gelb	Rot	Ultrarot	Dunkel
Ablenkung . .	139	148	158	165	170	188	180	150
Lichtwirkung .	0	9	19	26	39	49	41	11
Differenzen . .		9	10	7	13	10	− 8	− 30

Zur Erklärung dieser Erscheinungen nimmt SIEMENS an, daß die Selenpräparate aus einer Mischung einer metallisch leitenden und einer kristallinischen

[1] W. SIEMENS, POGG. Ann. **159.** 117. 1876; s. a. J. SIRKS u. SH. BIDWELL, Beibl. **5.** 316. — [2] s. a. W. C. SABINE, Phil. Mag. (5) p. 401. 1878. J. MOSER, Phil. Mag. (3) **12.** 212. 1881. ADAMS, Phil. Mag. (5) **1.** 155. D. KORDA, Beibl. **14.** 50. 1890. Q. MAJORANA, Beibl. **18.** 930. 1894. A. MASINI, Beibl. **25.** 1015. 1901. — [3] s. W. ULJANIN, WIED. Ann. **34.** 247. 1888. — [4] Literatur darüber: SALE, Phil. Mag. (4) **47.** 216. 1874. — W. SIEMENS, POGG. Ann. **156.** 334. 1875; WIED. Ann. **2.** 534. 1877. — EARL of ROSSE, Phil. Mag. (4) **47.** 161. 1874. — ADAMS, Proc. Roy. Soc. **23.** 535. 1875; **24.** 163. 1875; **25.** 113. 1876; Phil. Trans. **167.** 313. 1877. — E. OBACH, Beibl. **5.** 139. — L. A. FORSSMANN, WIED. Ann. **2.** 513. 1877. — BELL und TAINTER, SILL. Journ. (3) **22.** 305. 1880. — M. BELLATI u. R. ROMANESE, Beibl. **6.** 116. 1881. — S. KALISCHER, WIED. Ann. **32.** 108. 1887 u. Diskussion. Dagegen findet A. MAJORANA, Rend. Lincei (5) **3.** (1. Sem.) 183. 1894, daß die Wirkung des Lichtes eine verhältnismäßig langsame sei.

Modifikation bestehen, und daß die Wirkung des Lichtes in einer Verwandlung der kristallinischen Oberfläche in eine metallische, also besser leitende, bestehe. Eine ähnliche Ansicht stellte HESEHUS[1] auf. Er nimmt an, daß eine Modifikation des Selens vom Licht dissoziiert werde und dann besser leite.

BIDWELL[2] meint, daß reines Selen gar nicht leite. Die Leitung entstehe erst dadurch, daß in Selen Verbindungen des Selens mit anderen verunreinigenden Metallen vorhanden sei. Im amorphen Zustand seien diese leitenden Selenide voneinander im allgemeinen isoliert. Durch die Kristallisation des Selens aber könnten diese einzelnen Selenide leitende Brücken bilden. Daher könne der Widerstand abnehmen. ULJANIN (l. c.) nimmt an, daß die Selenpräparate aus mehreren Modifikationen bestehen, worunter 1. eine lichtempfindliche Modifikation, die durch das Licht in eine andere übergeführt wurde, 2. elektrolytische Teilchen, welche durch das Licht wieder vereinigt werden. Dadurch soll auch das elektromotorische Verhalten des Selens bei Beleuchtung erklärt werden (s. d.).

51. Tellur zeigt beim ersten Erwärmen erst eine Zunahme der Leitungsfähigkeit bei 70—80°, dann eine Abnahme[3]. Sein spezifischer Widerstand ist etwa zehnmal so groß wie der von Gaskohle.

52. Phosphor ist im groben Zustand ein sehr schlechter Leiter. Sein Widerstand ist bei 15° 84000 Megohms. Nach dem Schmelzen ist er bei 25° nur 2·30 Megohms[4].

53. Schwefel. Oktaedrischer Schwefel zeigt kein Leitungsvermögen bis etwa 80°. Bei erhöhter Temperatur nimmt der Widerstand rasch ab, beim Schmelzen auf den 40. Teil. Prismatischer zeigt sehr großen, aber mit der Zeit abnehmenden Widerstand[5]. Der spezifische Widerstand ist mindestens 10^{28} (C.G.S.)[6], das sind 10^{13} Megohm.

54. Schwefelmetalle leiten zum Teil metallisch, zum Teil elektrolytisch. In letzterem Falle erhöht sich ihre Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur[7]. Zu diesen gehören Schwefelsilber, Ag_2S und halb Schwefelkupfer, Cu_2S[8]. Der spezifische Widerstand s derselben bei verschiedenen Temperaturen ist folgender:

Cu_2S		Ag_2S	
Temperatur	$s \cdot 10^{-8}$	Temperatur	$s \cdot 10^{-8}$
0	7430	84·1	2270
10	4476	93	1610
51	790	113·2	600
67	447	129·2	506
85	264	148	284
103	148	158·2	170
107	62	165·2	108
113	54	170	58
136	34	180·5	3·71
152	25	195	3·25
184	14·5		
192	13		

[1] N. HESEHUS, CARLS Repert. **20**. 564. 1884. — [2] SH. BIDWELL, Phil. Mag. (5) **20**. 178. 1885; Beibl. **15**. 361. 1891; **19**. 899. 1895; sehr ausführlich Phil. Mag. **40**. 233. 1895. — [3] A. MATTHIESSEN, POGG. Ann. **115**. 385. 1862. F. EXNER, Wien. Ber. (2) **73**. 285. 1876. V. LENHER u. J. L. R. MORGAN, Journ. Americ. Chem. Soc. **22**. 28. 1900; Beibl. **24**. 504. 1900. — [4] G. FOUSSEREAU, C. R. **97**. 996. 1883: s. A. MATTHIESSEN, l. c. — [5] G. FOUSSEREAU, l. c. J. MONKMANN, Proc. Roy. Soc. Lond. **46**. 136. 1889. P. CURIE, Séance de la Soc. franç. de Physique 1892. p. 261. — [6] R. THRELFALL, J. H. B. BREARLEY, J. B. ALLEN, Proc. Roy. Soc. Lond. **56**. 32. 1894. — [7] M. FARADAY, Exp. Res. § 432 ff. G. KARSTEN, POGG. Ann. **71**. 239. 1847. P. T. RIESS, Reibungselektrizität **1**. 34. — [8] W. HITTORFF, POGG. Ann. **84**. 1. 1851. W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **17**. 149. 1882.

Andere, wie Selensilber und Halbselenkupfer, leiten dagegen metallisch, ihr Widerstand wächst mit zunehmender Temperatur[1].

ABT[2] hat für eine Anzahl von natürlich vorkommenden Eisenoxyden und Eisensulfiden den Widerstand eines Zentimeterwürfels bestimmt.

Bei einigen Schwefelmetallen, sowie bei Psilomelan hat F. BRAUN[3] unipolare Leitung konstatiert. Seine Beobachtungen lassen sich so zusammenfassen: Der Widerstand dieser Körper ist abweichend vom OHMschen Gesetz, abhängig von der Richtung, Dauer und Intensität des konstanten Stromes. Die Verschiedenheit des Widerstandes mit der Richtung und die mit der Intensität des Stromes scheinen im Zusammenhang zu stehen. Bei einer bestimmten Intensität geht ein Strom leichter in einer Richtung (I) durch den Körper, als in der entgegengesetzten (II). Bei einer höheren (oder geringeren) Intensität sind beide Richtungen gleichwertig. Bei noch höherer (oder geringerer) Intensität leitet der Körper in Richtung II besser als in I. Ein konstanter Strom verbessert beim Durchgang selbst die Leitungsfähigkeit.

Der Öffnungsstrom eines Induktionsapparates geht ohne Ausnahme leichter durch diese Substanzen als der Schließungsstrom. In vielen Fällen ist aber die Richtung der besseren Leitung für den Öffnungsstrom die entgegengesetzte wie für den konstanten Strom.

Die Abhängigkeit des Widerstandes solcher Körper von der Stromintensität, also von der angewendeten elektromotorischen Kraft, wird durch folgende quantitativen Versuche von BRAUN[4] illustriert.

Die elektromotorische Kraft von 0·08 Bunsen, die den Strom durch Psilomelan sendete, wurde so kompensiert, daß der Strom einen Ausschlag (nach abnehmenden Zahlen) von — 9 Skalenteilen am Galvanometer gab. Durch plötzliche Anwendung von 1 Bunsen hätte dieser Ausschlag auf $\frac{-9}{0\cdot 08} = -123$ Skalenteilen sich steigern müssen. Statt dessen ging der Spiegel nach der entgegengesetzten Seite über das Galvanometer hinaus. Ebenso war in folgenden Versuchen:

Ausschlag bei 0·08 Bunsen	Ausschlag bei 1 Bunsen berechnet	beobachtet	Differenz
— 45 Sc.	— 630 Sc.	+ 366 Sc.	+ 996 Sc.
— 74 „	— 1036 „	+ 163 „	+ 1199 „
— 54 „	— 756 „	+ 325 „	+ 1080 „
— 89 „	— 1246 „	— 89 „	+ 1160 „

Der zu jeder Stromstärke gehörige Widerstand stellte sich schon in weniger als $^1/_{500}$ Sekunden her, konnte also nicht durch sekundäre Wärmewirkungen verursacht sein.

V. Elektrische Leitungsfähigkeit von metallischen Kristallen.

55. Über die Leitungsfähigkeit von metallisch leitenden Kristallen liegen noch wenig Angaben vor. MATTEUCCI[5] hatte den Widerstand von Wismut senkrecht zur Basis (001) w_c und parallel der Basis w_a gemessen und gefunden

[1] s. a. H. BUFF, LIEB. Ann. **102.** 283. 1857. TH. DU MONCEL, C. R. **81.** 514. 1874. S. P. THOMPSON, Lum. él. **22.** 621. 1886. M. BELLATI u. S. LUSSANA, Atti R. Ist. Vineto (6) **6.** 1888. F. STREINTZ untersuchte Wien. Anz. **190.** 171. 1902 eine Reihe von Metalloxyden und Sulfiden im gepreßten Zustand. — [2] A. ABT, WIED. Ann. **62.** 474. 1897. — [3] F. BRAUN, POGG. Ann. **153.** 556. 1874; WIED. Ann. **1.** 163. 1877; **4.** 476. 1878. H. MEYER, Beibl. **5.** 199. CH. DUFET, C. R. **81.** 62. 1875. F. BRAUN, WIED. Ann. **19.** 340. 1883. H. MEYER, WIED. Ann. **19.** 70. 1883. — [4] F. BRAUN, WIED. Ann. **19.** 340. 1883. — [5] MATTEUCCI, C. R. **40.** 541. 1855; **42.** 1133. 1856.

$$\frac{w_a}{w_c} = 1{\cdot}16 \quad .$$

BÄCKSTRÖM[1] hat Stäbe aus Eisenglanz untersucht, die nach verschiedenen Richtungen geschnitten waren und gefunden, daß parallel der Hauptachse und den beiden Nebenachsen die Widerstände sich wie

$$68{\cdot}59 : 35{\cdot}40 : 35{\cdot}44$$

verhielten.

Bei verschiedenen Temperaturen ergab sich das Verhältnis der Widerstände w_c in der Hauptachse und w_a senkrecht dazu zu[2]

$t =$	0^0	17^0	100^0	$236{\cdot}7^0$
$\frac{w_c}{w_a} =$	1·98	1·96	1·81	1·55 .

Die Widerstände nehmen mit wachsender Temperatur ab.

Ist W_0 der Widerstand eines Stabes bei 0^0, so ist[3] der Widerstand W_t bei t^0 eines Stabes parallel zur Hauptachse:

$$W_t = W_0 (1 - 0{\cdot}014178\, t + 0{\cdot}00012533\, t^2 - 0{\cdot}00000051621\, t^3) \quad ,$$

senkrecht zur Hauptachse:

$$W_t = W_0 (1 - 0{\cdot}012796\, t + 0{\cdot}00011108\, t^2 - 0{\cdot}00000046464\, t^3) \quad .$$

[1] H. BÄCKSTRÖM, Öfvers k. Vetensk. Ak. Förhandl. 1887. p. 343. — [2] H. BÄCKSTRÖM, ibid. 1888. Nr. 8. p. 533. — [3] H. BÄCKSTRÖM, ibid. 51. 545. 1894.

Elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Von R. Luther.

Neben den Bd. IV, p. 342 definierten Größen (spezifischer Widerstand σ in Ohm pro Zentimeterprisma; spezifische Leitfähigkeit oder spezifisches Leitvermögen $\varkappa$ in Zentimeterprismen pro Ohm) wird bei elektrolytischen Leitern noch eine Größe benutzt, die in manchen Hinsichten geeigneter ist. Da nämlich die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ einer Elektrolytlösung von der Konzentration stark abhängt und angenähert proportional der Konzentration (c) wächst, so ist der Quotient $\varkappa/c$ relativ konstant und daher im Gebrauch viel bequemer.

Die Konzentration, d. h. Masse des gelösten Stoffes pro Volumeneinheit-Lösung, wird hier wie stets rationell auf chemisch vergleichbare Mengen bezogen, d. h. auf Grammäquivalentgewichte. Die rationelle Einheit der Konzentration ist daher: 1 Grammäquivalent pro Kubikzentimeter. Die in dieser Einheit ausgedrückten Konzentrationen werden nach dem Vorgang von Kohlrausch[1] mit η bezeichnet. Die reziproke Größe, die „Verdünnung", d. h. Anzahl Kubikzentimeter Lösung auf 1 Grammäquivalent gelösten Stoffes bezeichnet Kohlrausch mit φ also $\varphi = 1/\eta$. Neben diesen Größen werden häufig andere benutzt, deren Einheit den in der Chemie üblichen entspricht, nämlich die Konzentration (m bezw. c) in Grammäquivalenten pro Liter und die Verdünnung (v) in Litern pro Grammäquivalent; mithin $m = c = 1000\,\eta$ bezw. $v = \frac{1}{1000}\varphi$.

Unter dem Grammäquivalentgewicht wird in diesen Fällen ein Grammformelgewicht (des Elektrolyten) verstanden, dividiert durch die Anzahl saurer (oder basischer) Valenzen bezw. dividiert durch die Anzahl elektrochemischer Äquivalente, welche zur vollständigen Zerlegung des Grammformelgewichts des Elektrolyten in seine Ionen erforderlich wären. So ist z. B. bei Chlorkalium KCl das Äquivalentgewicht gleich dem Formelgewicht; bei Baryumchlorid $BaCl_2$ gleich der Hälfte des Formelgewichts; bei Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ gleich einem Sechstel.

In manchen Fällen ist die Zahl und Art der Ionen unsicher bezw. die diesbezüglichen Annahmen einer gewissen Willkür ausgesetzt. In solchen Fällen wird zweckmäßig als Einheit der Menge das Formelgewicht in Grammen gewählt. Durch passende Beziehung können Mißverständnisse stets ausgeschlossen werden. So z. B. bedeutet „$m_{1/2\,H_2SO_4} = 0{,}05$" oder „$v_{1/2\,H_2SO_4} = 20$" oder „$H_2SO_4$ in 40 l" eindeutig, daß es sich um eine Schwefelsäurelösung handelt, die im Liter 2,452 g H_2SO_4 enthält.

Das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeit zur Äquivalentkonzentration, also $\varkappa/\eta$, wird nach Lenz äquivalente Leitfähigkeit genannt (Kohlrausch[2],

[1] Vgl. F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig, Teubner). — [2] F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**. 258. 1876; Wied. Ann. **6**. 145. 1879.

LENZ[1]) und nach dem Vorgang von KOHLRAUSCH mit λ bezeichnet. Es ist mithin $\lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = 1000\frac{\varkappa}{c} = \varkappa\varphi = 1000 \cdot \varkappa v$.

Sofern die Konzentration nicht auf ein Grammäquivalentgewicht, sondern auf ein Grammformelgewicht sich bezieht, spricht man wohl auch von einer molekularen Leitfähigkeit.

Nach OSTWALD hat λ eine anschauliche Bedeutung: es ist die Leitfähigkeit in reziproken Ohm, welchen die Elektrolytlösung haben würde, wenn die beiden um 1 cm voneinander abstehenden gleich großen parallelen Elektroden so groß gewählt werden, daß zwischen ihnen sich gerade ein Grammäquivalent des Elektrolyten befindet.

Über die Faktoren zur Umrechnung älterer Messungen, denen andere Einheiten der Leitfähigkeit bezw. des Volumens zugrunde liegen vgl. KOHLRAUSCH, HOLBORN und DIESSELHORST (WIED. Ann. **64.** 417. 1898).

Während bei einigermaßen gut leitenden Lösungen der Einfluß der Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht in Betracht gezogen zu werden braucht, muß bei verdünnteren Lösungen von der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung die des Wassers abgezogen werden (ARRHENIUS[2], KOHLRAUSCH[3]). Es ist also streng genommen $\lambda = \frac{\varkappa_{\text{Lösung}} - \varkappa_{\text{Wasser}}}{\eta}$. Bei Säuren und Alkalien in sehr verdünnten Lösungen versagt diese Korrektur bezw. führt zu unmöglichen Werten von λ. Die Ursache hierfür ist in einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem Elektrolyten und den Verunreinigungen des Wassers (Neutralisation) zu suchen (OSTWALD[4]). Aus diesem Grunde sind die λ-Werte für Säuren und Basen in verdünnten Lösungen mit einem relativ großen wahrscheinlichen Fehler behaftet.

Tabelle der Äquivalentleitfähigkeiten einiger anorganischer Elektrolyte bei 18°.[5]

$m = \frac{\text{Grammäquivalent}}{\text{Liter}}$	KCl	NaCl	LiCl	NH_4Cl	KBr	KJ
0 extrapoliert	130,10	108,99	98,88	129,8	132,30	131,10
0,0001	129,07	108,10	98,14	129,2	131,15	129,76
0,0002	128,77	107,82	97,85	128,8	130,86	129,50
0,0005	128,11	107,18	97,19	128,1	130,15	128,97
0,001	127,34	106,49	96,52	127,3	129,38	128,25
0,002	126,31	105,55	95,62	126,2	128,32	127,21
0,005	124,41	103,78	93,92	124,2	126,40	125,33
0,01	122,43	101,95	92,14	122,1	124,40	123,44
0,02	119,96	99,62	89,91	119,6	121,87	121,10
0,05	115,75	95,71	86,12	115,2	117,78	117,26
0,1	112,03	92,02	82,42	110,7	114,22	113,98
0,2	107,96	87,73	77,93	106,5	110,40	110,7
0,5	102,41	80,94	70,71	101,4	105,37	106,2
1	98,27	74,35	63,36	97,0	—	103,6
2	92,6	64,8	53,1	92,1	—	99,9
3	88,3	56,5	45,3	88,2	—	95,6
4	—	49,2	39,0	85,0	—	89,6
5	—	42,7	33,3	80,7	—	82,0
7	—	—	22,9	—	—	—
10	—	—	11,3	—	—	—

[1] R. LENZ, POGG. Ann. **160.** 425. 1877; Mém. Acad. Petersb. **26.** 3. 1878. — [2] SV. ARRHENIUS, Bih. Svensk. Vet. Akad. Handl. **8.** Nr. 13. 1884. — [3] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **26.** 161. 1885. — [4] W. OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. (2) **12.** 433. 1885. — [5] Die Zahlen sind nach F. KOHLRAUSCH u. L. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte

$m = \frac{\text{Grammäquivalent}}{\text{Liter}}$	KF	KNO_3	$NaNO_3$	$KClO_3$	KJO_3	$KC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$
0 extrapoliert	111,85	126,50	105,33	119,70	98,49	100	78
0,0001	110,47	125,50	104,55	118,63	97,64	100,99	77
0,0002	110,22	125,18	104,19	118,35	97,34	99,99	76,4
0,0005	109,57	124,44	103,53	117,68	96,72	98,98	75,8
0,001	108,89	123,65	102,85	116,92	96,04	98,97	75,2
0,002	107,91	122,60	101,89	115,84	95,04	97,96	74,3
0,005	106,16	120,47	100,06	113,84	93,19	95,95	72,4
0,01	104,28	118,19	98,16	111,64	91,24	94,93	70,2
0,02	101,87	115,21	95,66	108,81	88,64	91,91	67,9
0,05	97,78	109,86	91,43	103,74	84,06	87,88	64,2
0,1	94,02	104,79	87,24	99,19	79,67	83,8	61,1
0,2	—	98,74	82,28	93,73	74,34	79,2	57,1
0,5	82,6	89,24	74,05	85,28	—	71,6	49,4
1	76,00	80,46	65,86	—	—	63,4	41,2
2	—	69,4	54,5	—	—	51,4	30,0
3	—	61,3	46,0	—	—	40,9	21,8
4	—	—	39,1	—	—	32,0	15,4
5	—	—	—	—	—	29,6	(10,5)
7	—	—	—	—	—	13,5	—
10	—	—	—	—	—	(3,0)	—

$m = \frac{\text{Grammäquivalent}}{\text{Liter}}$	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$\frac{1}{2}K_2CO_3$	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$
0 extrapoliert	134,7	113	—	—	118	119	121,7
0,0001	133,5	110,5	—	—	115	119	120,5
0,0002	132,7	109,6	—	—	114	118	119,8
0,0005	130,8	108,3	—	—	113	116	118,3
0,001	129,0	106,7	133	112	112	114	116,9
0,002	126,3	104,8	128,3	108,5	110	112	115,0
0,005	121,9	100,8	121,6	102,5	106	109	111,3
0,01	117,4	96,8	115,5	96,2	103	105	107,7
0,02	111,8	91,9	109,2	89,5	99	101	103,3
0,05	102,5	83,9	100,7	80,3	93	94	96,8
0,1	95,9	78,4	94,1	72,9	88	90	92,2
0,2	88,9	71,4	87,4	65,6	83	85	86,7
0,5	78,7	59,7	77,8	54,5	75	76	77,6
1	71,8	50,8	70,7	45,5	68	68	70,3
2	—	40,0	62,3	34,5	58	58	66,3
3	—	—	55,6	27,1	50	50	52,3
4	—	—	49,2	—	42	42	—
5	—	—	42,9	—	41	—	—
7	—	—	32,0	—	23	—	—
10	—	—	18,1	—	11	—	—

(Leipzig, Teubner, 1898), F. Kohlrausch u. M. Maltby (Wiss. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanst. III. 155. 1900), F. Kohlrausch (Ber. Berl. Akad. Wiss. **1901.** 1), F. Kohlrausch und H. v. Steinwehr (Ber. Berl. Akad. **1902.** 581), H. C. Jones und J. M. Douglas (Journ. Am. Chem. Soc. **26.** 428) mitgeteilt. Die letzte Stelle ist um einige Einheiten unsicher.

m = Grammäquivalent / Liter	½ $Ca(NO_3)_2$	½ $Sr(NO_3)_2$	½ $Ba(NO_3)_2$	½ $MgCl_2$	½ $MgSO_4$
0 extrapoliert	115	116	118,1	111	116
0,0001	112	112	117,2	—	110,4
0,0002	111	111	116,2	—	108,7
0,0005	110	109	114,6	—	104,8
0,001	108	107	112,8	—	100,2
0,002	106	105	110,5	—	94,4
0,005	103	102	106,3	—	84,7
0,01	99	98	101,8	102	76,6
0,02	95	94	96,7	97	68,1
0,05	88	86	88,6	90	57,0
0,1	82	80	80,8	85	50,1
0,2	76	73	71,2	80	44,0
0,5	66	62	56,7	71	35,4
1	56	52	45	63	28,9
2	45	38	—	—	21,4
3	36	29	—	—	16,1
4	28	21	—	—	12,0
5	21	16	—	—	8,8
7	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—

m = Grammäquivalent / Liter	½ $ZnCl_2$	½ $ZnSO_4$	½ $CuSO_4$	½ CdJ_2	½ $Cd(NO_3)_2$	½ $CdSO_4$	$AgNO_3$
0 extrapoliert	111	116	119	—	—	—	115,8
0,0001	110	109,3	113,3	—	—	—	115,01
0,0002	109	107,2	111,1	—	—	—	114,56
0,0005	108	103,1	106,8	—	—	—	113,88
0,001	107	98,4	101,6	—	—	—	113,14
0,002	105	92,2	93,4	92	—	92	112,07
0,005	101	82,0	81,5	76,7	100	80,5	110,03
0,01	98	73,4	72,2	65,6	96	71,8	107,80
0,02	94	64,8	63,0	53,9	92,5	61,8	105
0,05	87	58,5	51,4	40,1	86,4	49,6	99,50
0,1	82	46,2	45,0	31,0	80,8	42,4	94,33
0,2	76	40,1	39,2	24,2	74,2	36,2	88
0,5	65	32,3	30,8	18,3	63,9	29,1	77,5
1	55	26,6	25,8	15,4	54,3	23,8	67,6
2	40	20,1	20,1	12,1	41,2	17,9	56
3	30	15,6	16,0	9,9	31,5	14,2	48
4	23	11,9	—	7,9	23,8	11,0	42
5	19	9,0	—	—	17,9	8,5	38
7	12,5	—	—	—	10,0	—	30
10	7,3	—	—	—	—	—	—

m = Grammäquivalent / Liter	HCl	HNO_3	½ H_2SO_4	$C_2H_4O_2$	KOH	NaOH	NH_3
0 extrapoliert	383	380	388	353	239	217	238
0,0001	—	—	—	107	—	—	66
0,0002	—	—	—	80	—	—	53
0,0005	—	—	368	57	—	—	38
0,001	377	375	361	41	234	208	28
0,002	376	374	351	30	233	206	20,6
0,005	373	371	330	20	230	203	13,2

(Fortsetzung.)

$m = \frac{\text{Grammäquivalent}}{\text{Liter}}$	HCl	HNO_3	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$C_2H_4O_2$	KOH	NaOH	NH_3
0,01	370	368	308	14,3	228	200	9,6
0,02	367	364	286	10,4	225	197	7,1
0,05	360	357	253	6,48	219	190	4,6
0,1	351	350	225	4,60	213	183	3,3
0,2	342	340	214	3,24	206	178	2,3
0,5	327	324	205	2,01	197	172	1,35
1	301	310	198	1,32	184	160	0,89
2	254	258	183	0,80	161	131	0,532
3	215	220	167	0,54	141	108	0,364
4	181	186	151	0,390	122	87	0,269
5	152	156	135	0,285	106	69	0,202
7	106	109	105	0,154	77	44	0,116
10	64	65	70	0,049	45	30	0,054

Literatur über Leitvermögen wässeriger Elektrolyte. Die folgende Zusammenstellung enthält einen möglichst vollständigen Nachweis aller bisher gemessenen Leitfähigkeiten anorganischer Elektrolyte. Die Zahlen weisen auf die entsprechende Nummer des chronologischen Autorenregisters. Ältere Arbeiten mit schlecht definierten Einheiten sind nicht berücksichtigt. Bis etwa zur Autorennummer 60 sind die Zahlen zum größten Teil von F. Kohlrausch und L. Holborn (Leitvermögen der Elektrolyte) auf Ohm × cm^{-1} umgerechnet.

HCl 2, 7, 8, 23, 35b. 45, 49, 66, 76, 85, 106, 120a, 125, 129 **ClO_3**, **ClO_4**, **F** 8 **Br** 2, 8 **BrO_3** 8, **J** 2, 8, 107 **JO_3** 8, 143 **JO_4** 8 **S** 8, 76 **SO_3** 27 **SO_4** 2, 5, 7, 35b, 72, 88, 106, 110, 118, 125, 129, 134 **NH_2SO_3** 46, 118 **S_xO_6** 8, 44 **Se_xO_y** 8 **TeO_4** 114, 115, 116 **NO_3** 2, 7, 35b, 53, 106, 125, 129 **N_xO_y** 52, 93, 94, 139 **P_xO_y** 2, 7, 8, 35b, 139 **As_xO_y** 16, 138 **CO_3** 38, 76 **SiF** 8 **SiO_3** 130, 142 **B_xO_y** 13, 76, 143 **MnO_4** 40, 86 **CrO_4** 16 **VO_3** 136 **WO_4**, **MO_4** 143 **CN**, **SCN**, **$Fe(CN)_6$** 8, 76 **Ameis.** 12, 19, 76 **Essigs.** 7, 12, 19, 35b, 76, 127 **Oxals.** 2, 19, 35b, 74 **Nioboxals.** 128 **Weins.** 2, 19 **Benzoes.** 19.

KOH 3, 7, 35b 106, 129 **O_4** 117 **Cl** 1, 7, 9, 14, 16, 23, 33, 35b, 41, 45, 56, 60, 61, 62, 66, 72, 73, 80a, 85, 88, 104, 105, 106, 122, 127 **ClO_3** 3, 7, 14, 16, 23, 105, 124 **ClO_4** 14, 39, 120a **F** 3, 16, 67, 124 **Br** 3, 14, 23, 105, 106, 124 **BrO_3** 16 **J** 3, 7, 14, 35b, 80a, 105, 106, 107, 110, 124, 127 **JO_3** 16, 92 **S** 13 **SO_3** 27 **SO_4** 3, 7, 9, 10, 16, 27, 35b, 54, 58, 60, 75, 105, 106 **S_2O_8** 32 **S_xO_y** 44 **NO_3** 3, 14, 23, 35a, 35b, 30, 42, 57, 66, 73, 80a, 105, 106, 129 **NO_2** 43 **P_xO_y** 3, 21, 74 **As_xO_y** 16 **CO_3** 3, 7, 91 **SiO_3** 90 **MnO_4** 32, 39, 65, 88, 106 **CrO_4** 15, 88 **VO_3** 120, 136 **$SiO_2.MO_3$** 108a **$PtCl_6$** 16, 31 **CN** 3, 88, 110 **SCN** 124 **Komplex. Cyan.** 16, 20, 23 **Essig.** 3, 7 **Oxals.** 3, 35 **Nioboxals.** 128.

NaOH 3, 7, 66, 74, 106, 134 **O_4** 117 **Cl** 1, 7, 9, 14, 16, 23, 29, 35b, 41, 45, 60, 61, 66, 72, 73, 80a, 85, 105 **ClO_3** 14 **ClO_4** 14, 16 **F** 16, 67, 124 **Br** 14 **J** 3, 14 **JO_3** 16, 92 **JO_4** 16 **S** 13, 91 **SO_3** 15, 27 **SO_4** 3, 7, 9, 10, 23, 27, 54, 58, 60, 75 **$Hg(SO_3)$** 27 **Se_xO_y** 16, 116 **TeO_4** 115, 116 **NO_3** 3, 14, 23, 30, 35b, 42, 66, 73, 105, 106, 127, 129 **NO_2** 43, 94 **N_3** 33, 93 **P_xO_y** 15, 21, 35b, 74, 87, 116 **As_xO_y** 16, 116, 138 **CO_3** 3, 7, 35b **SiO_3** 7, 90, 121 **B_xO_y** 15, 101 **MnO_4** 37 **CrO_4** 116 **VO_3** 136 **W_xO_y**, **Mo_xO_y** 15 **$SiO_2.MO_3$** 108a **$PtCN_6$** 16 **Metalloxyd** 121 **Ameis.** 17 **Essigs.** 3, 7, 17, 33, 42 **Oxals.** 26, 33 **Nioboxals.** 127 **Weins.** 26, 33 **Benzoes.** 17, 33.

$Rb.O_xH_y$ 117 **Cl** 33, 56, 67, 124 **ClO_4** 39.

$Cs.O_xH_y$ 117 **Cl** 33, 56, 124 **ClO_4** 39.

$Li.O_xH_y$ 3, 117 **Cl** 1, 7, 14, 73 **ClO_3** 14 **ClO_4** 14 **J** 3, 14 **JO_3** 92 **SO_4** 3, 7 **NO_3** 14, 73 **CO_3** 3, 9 **SiO_3** 90 **MnO_4** 37.

$NH_4.OH$ 3, 7, 11, 34, 89, 113 **Cl** 1, 7, 9, 33, 35b **J** 3 **SO_4** 3, 10 54, 110 **NH_2SO_3H** 46 **NO_3** 3, 74, 106 **N_3** 33 **P_xO_y** 21, 74 **SiO_3** 142 **Mo_xO_y** 108 **$PtCl_4$** 16.

NH_4O / **N_2H_5** } **OH** 34, 118 **Cl** 33 118.

Mg.OH 130, 133 **Cl** 1, 7, 9, 15, 74, 105 **Br** 15 **F** 130 **JO_3** 16 **SO_4** 3, 7, 10, 15, 23, 29, 35b, 60, 72, 74, 77, 105, 110, **S_2O_8** 15 **Se_xO_y** 15 **NO_3** 3, 15 **CrO_4** 15 **SiO_2MoO_3** 108a **$Pt_x(CN)_y$**, **$Fe_x(CN)_y$** 15 **CO_3** 130 **Ameis.** 15 **Essigs.** 15 **Weins.** 15 **Oxals.** 130.

Ca.OH 11 **Cl** 1, 9, 35, 123, 129, 134 **Br** 123 **J** 123 **F** 130 **SO_4** 30a, 35, 119, 126, 130, 131 **NO_3** 3, 35 **NO_2** 140 **MnO_4** 37 **CrO_4** 130 **CO_3** 30a, 130 **SiO_2MoO_3** 108a **Essigs.** 35 **Oxals.** 30a, 130.

Sr.OH 11 **C** 1, 9, 35, 129 **J** 110 **F** 130 **SO_4** 30a, 130 **NO_3** 4, 9, 35, 35a, 105 **NO_2** 140 **MnO_4** 37 **CO_3** 30a, 130 **SiO_2MoO_3** 108a **Essigs.** 35, 69 **Oxals.** 130.

Ba.OH 3, 11 **Cl** 1, 7, 23, 35b, 62, 77, 88, 105, 129 **F** 130 **SO_4** 30a, 119, 130 **NO_3** 3, 7, 9, 23, 35a, 35b, 105 **NO_2** 140 **P_xO_y** 15, 104 **MnO_6** 37 **CrO_4** 130 **CO_3** 30a, 130 **SiO_2MoO_3** 108a **Essigs.** 35, 77 **Oxals.** 130.
$BeSO_4$ 77.
AlCl 9, 77 **SO_4** 3, 15, 54 **Essigs.** 77 **Oxals.** 143.
Seltene **Erdmetalle Cl** 77 **SO_4** 47, 63 **NO_3** 110 **Essigs.** 77.
Fe'' Cl 9 **SO_4** 9, 10, 105, 110 **KFeOxal** 20.
Fe''' Cl 96.
MnCl 4, 77 **SO_4** 10, 105 **P_xO_y** 104 **Acets.** 77.
CrCl 51, 112 **SO_4** 15, 54, 54a **Komplexe Verb.** 20, 51, 54a, 143.
CoCl 37 **SO_4** 9, 37, 105 **NO_3** 37 **Komplexe Verb.** 20, 31, 55, 77, 84, 111 **Weins.** 83 **Essigs.** 77.
NiCl 37 **SO_4** 9, 10, 37, 105, 110 **NO_3** 37 **Komplexe Verb.** 20, 84, 135 **Weins.** 83 **Essigs.** 77.
ZnOH 133 **Cl** 4, 7, 9 **F** 130 **SO_4** 3, 7, 9, 60, 105 **Komplexe Verb.** 84 135 **Essigs.** 77 **Oxals.** 130.
CdCl 6, 9, 24 **J** 6, 24, 110, 127 **Br** 6, 24 **SO_4** 6, 24, 105, 116 **NO_3** 6, 24 **Komplex.** 84, 135 **Essigs.** 77 **Oxals.** 130.
CuCl 9, 29, 77 **J** 130 **SO_4** 3, 7, 9, 60, 88, 105, 110 **NO_3** 4, 37, 77 **SCN** 130 **NH_3 Komplex.** 135 **Essigs.** 77.
PbOH 131 **Cl** 37, 68, 77, 131 **BrJ** 131 **F** 130 **BrO_3** 131 **JO_3** 130, 131 **SO_4** 130, 131 **NO_3** 4, 9, 37 **P_2O_5** 131 **CrO_4** 130 **SCN** 131 **CO_3, Oxals.** 130, 131 **Essigs.** 77.
HgOH 119 **Cl** 6, 77, 81, 105, 130 **Br** 6, 81 **J** 130 **ClO_4** 81 **CN-Komplex.** 81, 84, 110 **Essigs.** 81.
AgOH 131 **Cl** 130, 131 **Br** 130, 131 **J** 130 **F** 102 **ClO_3** 12 **ClO_4** 18 **BrO_3** 131 **JO_3** 130, 131 **SO_4** 9 **S_2O_6** 18 **NO_3** 3, 7, 9, 18 35b, 37, 42, 105, 124 **NO_2** 43 **P_xO_y** 21, 131 **SiF_4** 18 **CrO_4** 130 **MnO_4** 37 **CN** 20, 84, 131 **SCN** 131 **NH_3 komplex.** 132, 135, 137 **Essigs.** 18, 37, 42, 71 **Oxals.** 130, 131 **Benzoes.** 30a.
TlOH 11 **Cl** 36, 37, 100, 124, 130, 131 **Br, J** 130, 131 **F** 36 37, 124 **ClO_3, ClO_4** 37 **BrO_3** 36, 37, 131 **S** 131 **S_xO_y, Si_xO_y, P_2O_5, As_2O_5, CO_3** 37 **SCN** 36, 131 **Oxals.** 131.
Bi, Sb, As. Angaben fehlen.
Sn.Cl 78, 79, 95, 109 **F** 98 **Br** 98 **J** 98, 109.
UCl 80 **F** 65 **SO_4** 80 **NO_3** 77, 81, 103 **Ameis., Essigs., Oxals., Weins., Benzoes.** 80.
$VOSO_4$, SO_3 141.
W_2M_3 Komplex. 143.
SiCl.Fl 98.
TiCl.Fl 98.
AuCl 95.
PtCl 79, 82, 95, 97 **Br** 97 **CN-Kompl.** 84.
Pd, Ir u. s. w. Angaben fehlen.

1. F. KOHLRAUSCH u. O. GROTRIAN, POGG. Ann. **154.** 1. 215. Chloride. — * 2. F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **159.** 233. Säuren. — 3. Derselbe, WIED. Ann. **6.** 1. 145. Verschiedene Salze. — 4. J. H. LONG, ibid. **11.** 37. Chloride und Nitrate. — 5. W. KOHLRAUSCH, ibid. **17.** 69. H_2SO_4. — 6. O. GROTRIAN, ibid. **18.** 177. Cd und Hg-Salze. — *7. F. KOHLRAUSCH, ibid. **26.** 161. Verdünnte Lösungen. — *8. W. OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. **32.** 300. Säuren. — 9. G. VICENTINI, Atti Torino **20.** 869. Verschiedene Elektrolyte. — 10. KLEIN, WIED. Ann. **27.** 151. Sulfate, Doppelsalze. — 11. W. OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. **33.** 352; **35.** 112. Basen. — *12. OTTEN, Inaug.-Diss. München 1887. Fettsäuren. — 13. BOCK, WIED. Ann. **30.** 631. Borsäure, Alkalisulfide. — 14. W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 74. Alkalisalze. — *15. P. WALDEN, ibid. **1.** 529. Magnesiumsalze. — 16. Derselbe, ibid. **2.** 49. Anorganische Salze. — *17. W. OSTWALD, ibid. **2.** 840. 901. Na-Salze. Organische Säuren. — *18. M. LÖB und W. NERNST, ibid. **2.** 948. Ag-Salze. — *19. W. OSTWALD, ibid. **3.** 170. 241. 369. Organische Säuren. — *20. W. KISTIAKOWSKY, ibid. **6.** 97. Doppelsalze. — 21. G. TAMMANN, ibid. **6.** 121. Metaphosphate. — 22. A. A. NOYES, ibid. **6.** 247. $TlNO_3$. — 23. E. KRANNHALS, ibid. **5.** 250. Alkalisalze $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, Mg, SO_4, HCl in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen. — 24. F. WERSHOFEN, ibid. **5.** 481. 616. Cd-Salze, verdünnte Lösungen. — *25. H. JAHN, ibid. **16.** 72. Essigsäure und andere Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen. — 26. P. WALDEN, ibid. **8.** 433. Na-Salze. — 27. K. BARTH, ibid. **9.** 176. Sulfite und komplexe Sulfonsäuren. — 28. F. KOHLRAUSCH, ibid. **12.** 773. WIED. Ann. **47.** 656. Na-Silikat. — 29. R. I. HOLLAND, WIED. Ann. **50.** 349. $CuCl_2$. — *30. F. KOHLRAUSCH, ibid. **50.** 385. Beweglichkeit der Ionen. — *30a. A. F. HOLLEMAN, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 125. Gesättigte Lösungen einiger schwerlöslicher Salze. — 31. A. WERNER und A. MIOLATI, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 35. **14.** 506. Komplexe Co- und Pt- Verbindungen. — 32. G. BREDIG, ibid. **12.** 230. $K_2S_2O_8$. — *33. Derselbe, ibid. **13.** 191. Chloride, organische Basen, Na-Salze. — *34. Derselbe, ibid. **13.** 289. Organische Basen. — *35. MC GREGORY, WIED. Ann. **51.** 126. Verdünnte Lösungen. — *35a. C. DEGUISNE, Inaug.-Diss. Straßburg.

Verdünnte Lösungen. Temperaturkoeffizienten. — 35b. Derselbe, WIED. Ann. **52.** 604. Verdünnte Lösungen in der Nähe von 4°. — 36. A. NOYES und C. ABBOT, Ztschr. f. phys. Chem. **16.** 125. TlCl, TlSCN, $TlBrO_3$. — *37. E. FRANKE, ibid. **16.** 463. Schwermetallsalze, Permanganate, Fettsäuren. — 38. W. F. KNOX, WIED. Ann. **54.** 44. Kohlensäure. — *39. E. BAUR, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 183. Rb und $Cs.ClO_4$ Organische Stickstoffsäuren. — 40. LOVEN, ibid. **17.** 374. $HMnO_4$. — *41. R. W. WOOD, ibid. **18.** 521. KCl, NaCl bei 0°. — *42. M. RUDOLPHI, **17.** 277. $AgNO_3$, AgAcet, $NaNO_3$, NaAcet. bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. — 43. S. NIEMENTOWSKI und S. ROSZKOWSKI, ibid. **22.** 147. Nitrite. — 44. H. HERTLEIN, ibid. **19.** 287. Polythionate. — 45. MC INTOSH, Chem. News. **74.** 21. 35. 44. 1896. (KCl, NaCl, HCl und Gemenge). — 46. J. SAKURAI, ibid. **74.** 277. 1896. Amidosulfonsäure. — 47. H. C. JONES u. C. R. ALLEN, Amer. chem. Journ. **18.** 321. 1896. Yttriumsulfat. — 48. E. H. LOOMIS, WIED. Ann. **60.** 547. Normallösungen. — 49. E. DORN u. B. VÖLLMER, ibid. **60.** 468. 1897. HCl bis — 80°. — *50. W. C. D. WHETHAM, Phil. Mag. **44.** 1. 1897. Essigsäure, Ameisensäure bis in hohe Konzentration. — *51. SPERANSKY, Journ. d. russ. phys. u. chem. Gesellsch. **28.** 329. 1897. Chromrhodanverbindungen. — *52. E. BAUR, LIEB. Ann. **296.** 95. 1897. A. HANTZSCH u. KAUFMANN, ibid. **292.** 317. Untersalpetrige Säure und Nitramid. — 53. V. H. VELEY u. MANLEY, Chem. News. **76.** 316. 1897. HNO_3 bis hohe Konzentration. — 54. H. C. JONES u. E. MACKAY, Amer. chem. Journ. **19.** 83. 1897. Alaun und Komponenten. — 54a. W. R. WHITNEY, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 40. Grüne und violette Chromsulfatlösung. — 55. E. PETERSEN, ibid. **22.** 410. 1897. Kobaltamine, zeitliche Änderung von *x*. — 56. B. B. BOLTWOOD, ibid. **22.** 132. 1897. CsCl, RbCl. — 57. KRAMERS, Arch. neerl. Sc. exact. et nat. (2) **1.** 455. 1898. KNO_3-Lösungen bis zum reinen geschmolzenen Salz. — 58. ARCHIBALD, Trans. Nova Scot. Inst. **9.** 291. 1897. Na_2SO_4,Ka_2SO_4 u. Gemenge. — 59. Derselbe, ibid. **9.** 348. $MgSO_4$. — 60. Derselbe, ibid. **9.** 307; MC GREGOR und ARCHIBALD, Phil. Mag. (5) **45.** 151. $CuSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4 u. Gemenge. — 61. Derselbe, Trans. Royal. Soc. Canad. **3.** 69. NaCl, KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4. — 62. MC KAY, Trans. Nov. Scot. Inst. **9.** 321. NaCl, $BaCl_2$. — 63. H. C. JONES u. REESE, Amer. chem. Journ. **20.** 606. Praseodym- und Neodymsulfat. — 64. LEGRAND, C. R. **126.** 1025; BREDIG, **126.** 1469. $KMnO_4$. — 65. A. MIOLATI und ALOISI, Acc. dei Lincei (5) **6.** 376. Fluorkomplexsalze. — *66. SCHALLER, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 497. KCl, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$, HCl organische Säuren in verschiedener Konzentration und bei Temperaturen 25—100°. Negative Temperaturkoeffizienten. — 67. F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **66.** 785. KF, NaF, RbCl. Gesetz der unabhängigen Wanderung bis in 0,1 *n* Lösungen. — 68. FERNAU, Ztschr. f. anorg. Chem. **17.** 327. $PbCl_2$. — *69. P. CALAME, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 401. Salze mehrwertiger Säure und der Schwermetalle. — *70. W. SCHMIDT, ibid. **25.** 144. Saure Salze mehrbasischer Säuren. — *71. H. GOLDSCHMIDT, ibid. **25.** 91. Gesättigte Lösungen organischer Säuren und organischer Silbersalze. — 72. F KOHLRAUSCH, L. HOLBORN u. H. DIESSELHORST, WIED. Ann. **64.** 417. Bestimmung der Leitfähigkeit von Aichlösungen in absolutem Maße; Umrechnungsfaktoren der älteren Bestimmungen. — 73. F. KOHLRAUSCH und M. MALTBY, Sitzber. preuß. Akad. Wissensch. **1901.** 665; Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanst. III. 155. Alkalichloride und Alkalinitrate bis in sehr hohe Verdünnungen. Kritik der Fehlerquellen. — 74. FOSTER, Phys. Rev. **8.** 258. Einige Elektrolyte in Konzentration zwischen 1 und 0,0001. Temperatur 18—26°. — 75. ARCHIBALD, Trans. Nov. Scot. Inst. **10.** 33. K_2SO_4, Na_2SO_4 und Gemenge. — *76. J. WALKER und CORMACK, Proc. Chem. Soc. **15.** 208. Sehr schwache Säuren (CO_2, H_2S, H_3BO_3, HCN, C_6H_5OH). — *77. H. LEY, Ztschr. f. phys Chem. **30.** 193. Zahlreiche Metallsalze und deren Hydrolyse. — 78. FOSTER, Phys. Rev. **8.** 41. $SnCl_4$-Hydrolyse. — 79. W. DITTENBERGER und R. DIETZ, WIED. Ann. **68.** 853. $SnCl_4$-Hydrolyse. — *80. C. DITTRICH, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 449. Uranylsalze. — 80a. F. BARMWATER, ibid. **28.** 424. Alkalihaloide, KNO_3 und Gemenge. — *81. H. LEY und KISSEL, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **32.** 1457. Merkurisalze. — 82. A. MIOLATI, Ztschr. f. anorg. Chem. **22.** 445. H_2PtCl_6. — *83. O. TOWER, Journ. Amer. Chem. Soc. **22.** 501. Ni- und Co-Tartrat. — *84. P. WALDEN, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 372. Komplexe Cyan- und Rhodanverbindungen. — 85. BARNES, Trans. Nov. Scot. Inst. **10.** 139. KCl, NaCl, HCl bei 0°. — 86. MORSE u. OLSEN, Amer. chem. Journ. **23.** 431. $HMnO_4$. — 87. v. KNORRE und WIESLER, Ztschr. f. anorg. Chem. **24.** 385; **28.** 177. Trimetaphosphate. — 88. W. C. D. WHETHAM, Ztschr. f. phys. Chem. **33.** 344 und Proc. Roy. Soc. **66.** 192. Verdünnte Lösungen bei 0°. — 89. F. GOLDSCHMIDT, Phys. Ztschr. **1.** 287. NH_3. — 90. L. KAHLENBERG und LINCOLN, Journ. phys. Chem. **2.** 77. Alkalisilikate. — 91. A. HANTZSCH, Ber. chem. Gesellsch. **32.** 3085. $KHCO_3NaHS$. — 92. F. KOHLRAUSCH, Sitzber. Berl. Akad. d. Wiss. **1901.** 1. Alkalijodate in sehr verd. Lösungen. — 93. WEST, Journ. Chem. Soc. **77.** 705; vgl. W. OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. (2) **43.** 207. Stickstoffwasserstoffsäure und Na-Salz. — 94. SCHÜMANN, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33.** 532. Salpetrige Säure und Na-Salz. — 95. F. KOHLRAUSCH, Ztschr. f. phys. Chem. **33.** 257. Hydrolyse der Chloride von Gold, Platin und Zinn. — 96. H. GOODWIN u. GROVER, Phys. Rev. **9.** 251; **11.** 193. $FeCl_3$-Hydrolyse. — 97. A. MIOLATI und BELLUCCI, Acc. dei Lincei (5) **9.** II. 51. 97. 140. Platinchlor- und -bromwasserstoffsäure. — 98. v. KOWALEWSKY, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 189. Haloide des Zinns. Titans und Siliciums. — 99. Derselbe, ibid. **23.** 1. Zinnchlorid. — 100. MEYER, ibid. **24.** 321.

Thallihaloide. — 101. E. CONSTAM und C. BENNETT, ibid. **25.** 265. Na-perborat. — 102. R. ABEGG und C. IMMERWAHR, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 142. AgF. — *103. R. KOHLSCHÜTTER, LIEBIGS Ann. **311.** 1. H. LEY, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33.** 2658. Uranylsalze. — 104. H. EULER, Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 603. Verdünnungsformel. — 105. L. KAHLENBERG, Journ. phys. Chem. **5.** 339. Zahlreiche anorganische Salze bis in hohe Verdünnungen bei 0° und 95°. — 106. H. C. JONES u. I. M. DOUGLAS, Amer. chem. Journ. **26.** 428. Zahlreiche anorganische Elektrolyte bis in hohe Verdünnungen zwischen 0° u. 35°. — 107. DAWSON, Journ. Chem. Soc. **77.** 238. HJ_3. — 108. P. KLASON, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **34.** 153. NH_4-Molybdat. — 108a. ASCH, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 273. Silikomolybdate. — 109. YOUNG, Journ. Amer. Chem. Soc. **23.** 21. Zinnchlorür und Gemenge damit. — 110. H. C. JONES und CALDWELL, Amer. Chem. Journ. **25.** 349. Zahlreiche Doppelsalze und deren Komponenten. — 110a. LINDSAY, ibid. **25.** 62. Doppelsalze und Komponenten. — *111. A. WERNER und HERTY, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 331. Metallammoniakverbindungen. — 112. A. WERNER und GUBSER, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **34.** 1579. Chromchloride. — 113. F. GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 97. NH_3 und Gemenge. — 114. F. MYLIUS, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **34.** 2208. Tellursäure. — 115. GUTBIER, ibid. **34.** 2114 und Ztschr. f. anorg. Chem. **29.** 22. Tellursäure. — 116. A. MIOLATI und E. MASCETTI, Gazz. chim. **31.** (1) 93. Neutralisation zahlreicher anorganischer Säuren. — 117. H. T. CALVERT, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 513. Salze des Wasserstoffperoxyds. — *118. WINKELBLECH, ibid. **36.** 546. Amphotere Elektrolyte; Amidosulfonsäure, Hydroxylamin und Salze. — 119. G. A. HULETT, ibid. **37.** 385. Gesättigte Lösungen. Korngröße. — 120. L. PISSARJEWSKI, ibid. **43.** 187. Übersäuren. — *120a. A. NOYES und V. SAMMET, ibid. **43.** 49 und 520. HCl, $KClO_4$. — 121. A. HANTZSCH, Ztschr. f. anorg. Chem. **30.** 289. Na-Salze der Metalloxyde (Si, Al, Zn, Be, Sn, Pb, Ge). — 122. T. LYLE und HOSKING, Phil. Mag. (6) **3.** 487. Reibung und Leitung von NaCl bei verschiedenen Temperaturen. — 123. DE COPPET und P. T. MÜLLER, C. R. **134.** 1208. Leitfähigkeit und Dichtemaximum bei Kalziumhaloiden. — 124. F. KOHLRAUSCH u. H. STEINWEHR, Sitzber. Akad. Berlin **1902.** 581. KBr, KJ, KSCN. $KClO_3$, KF, NaF, TlF, TlCl, $TlNO_3$, $AgNO_3$, CsCl, RbCl zwischen $m = 1$ und 0,0001 bei 18°. — 125. SABAT, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 224. HCl, HNO_3, H_2SO_4 und Gemenge. — 125. G. A. HULETT und ALLEN, Journ. Amer. Chem. Soc. **24.** 667. Gipslösungen bei verschiedener Temperatur. — *127. G. CARRARA und M. LEVI, Gazz. chim. **32.** II. 36. Salze in Wasser und organischen Lösungen. Einfluß der Überkaltung und des Dichtemaximums. — *128. R. RUSS, Ztschr. f. anorg. Chem. **31.** 42. Nioboxalsäure und Alkalisalze. — 129. H. C. JONES u. P. H. GETMANN, Amer. Chem. Soc. Journ. **27.** 433. Verschiedene Elektrolytein konzentrierten Lösungen bei 0°. — 130. F. KOHLRAUSCH, Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 197 (nach Versuchen von F. KOHLRAUSCH und F. ROSE, ibid. **12.** 234; WIED. Ann. **50.** 127 und F. KOHLRAUSCH u. F. DOLEZALEK, Ber. Berl. Akad. d. Wiss. **1901.** 1013). Gesättigte Lösungen zahlreicher schwer löslicher Salze bei verschiedenen Temperaturen. — *131. W. BÖTTGER, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 521. Gesättigte Lösungen zahlreicher schwer löslicher Salze von Ag, Pb, Tl. — 132. W. R. WHITNEY u. A. C. MELCHER, Journ. Amer. Chem. Soc. **25.** 50. $Ag(NH_3)_x$-Komplexe. — 133. DUPRÉ u. BIALAR, Ztschr. angew. Chem. **1903.** 55. MgO, ZnO. — 134. J. KUNZ, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 591. Konz. Lösungen von H_2SO_4, $CaCl_2$, NaOH bei tiefen Temperaturen. — 135. W. BONSDORFF, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **36.** 2322. NH_3-Komplexe. — 136. P. DÜLLBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 129. Vanadate. — *137. H. EULER, Ber. chem. Gesellsch. **36.** 1854. 2878. 3400. NH_3-Komplexe. — 138. J. v. ZAWIDSKI, ibid. **36.** 1427. Arsenite. — 139. K. ARNDT, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 571. HNO_2. — 140. F. VOGEL, Ztschr. f. anorg. Chem. **35.** 385. Ba-, Sr-, Ca-Nitrit. — 141. J. KOPPEL u. E. C. BERENDT, ibid. **35.** 154. $VOSO_4$, $VOSO_3$ und Komplexe. — 142. E. JORDIS u. E. H. KANTER, ibid. **35.** 82. Silikate. — *143. A. ROSENHEIM, Ztschr. f. anorg. Chem. **11.** 225. A. ROSENHEIM u. M. BERTHEIM, ibid. **34.** 427. H. GROSSMANN u. H. KRAEMER, Komplexe Säuren, insbesondere der Molybdänsäure.

Angaben über die Leitfähigkeit organischer Verbindungen finden sich außer den mit einem Asterisk (*) bezeichneten Arbeiten des vorangegangenen Verzeichnisses noch in folgenden Arbeiten.

J. WALKER, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 333. — R. BADER, ibid. **6.** 289. — H. G. BETHMANN, ibid. **5.** 385. — HARTWIG, WIED. Ann. **33.** 58; **43.** 839. — CRUM BROWN und J. WALKER, LIEBIGS Ann. **261.** 107. — A. HANTZSCH und A. MIOLATI, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 1. — F. EBERSBACH, ibid. **11.** 608. — SAPOSCHNIKOW, Journ. d. russ. phys. u. chem. Gesellsch. **25.** II 626. — J. FANJUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 673. — H. JAHN, ibid. **16.** 72. — A. WAKEMANN, ibid. **15.** 159. — P. TRÜBSBACH, ibid. **16.** 708. — H. EULER, ibid. **21.** 257. — E. BAUR, ibid. **23.** 409. — G. CARRARA und B. ROSSI, Att. Linc. (5) **6.** 208. — GUINCHANT, ibid. **24.** 174. — RIVALS, C. R. **125.** 574. — B. SZYCZKOWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **22.** 173. — G. BREDIG und USOFF, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 116. — H. C. JONES, ibid. **3.** 87. — C. A. SKINNER, Journ. Chem. Soc. **74.** II. 383. — A. HANTZSCH, und DAVIDSON, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **31.** 1612. — TINGLE, Journ. Amer. Chem. Soc. **21.** 792. — BILLITZER, Monatshefte für Chemie **20.** 666. — v. SCHILLING und D. VORLÄNDER, LIEB. Ann. **308.** 184. — A. HANTZSCH und seine Schüler, Ber. deutsch. chem.

Gesellsch. **32.** 475. 600. 607. 1703. 3066. 3101. 3109. — A. SULLIVAN, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 523. — JULE, ibid. **32.** 625. — GUINCHARD, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **32.** 1723. — W. HIS und T. PAUL, Ztschr. f. phys. Chem. **36.** 240. — CONFETTI, Gazz. chim. **30.** II. 235. — ROTH, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **33.** 2032. — KOPPEL, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 461. — A. WERNER und HUMPHREY, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **34.** 1719. — MELLOR, Journ. Chem. Soc. **78.** 126. — BONE und SPANKLIN, ibid. **77.** 1298. — H. C. JONES und RICHARDSON, Proc. chem. Soc. **18.** 141. — R. WEGSCHEIDER, Monatshefte für Chemie **23.** 599; Wien. Ber. **111.** 97. — O. SACKUR, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 672. — P. T. MULLER, Bull. Soc. Chim. **27.** 1011. — D. VORLÄNDER, Ber. chem. Gesellsch. **36.** 268. — A. ROSENHEIM u. W. LÖWENSTAMM, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 62. — H. LEY und K. SCHAEFFER, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 690. — R. EHRENFELD, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 335. — A. NOYES u. G. V. SAMMET, Ztschr. f. phys. Chem. **43.** 520. — Literatur ist bis etwa Ende 1903 berücksichtigt.

Beziehung der Leitfähigkeit zu der Konzentration.

a) Spezifische Leitfähigkeit.

Mit steigender Konzentration nimmt die spezifische Leitfähigkeit im allgemeinen zu, jedoch langsamer als proportional. Bei einigen Elektrolyten tritt bei hohen Konzentrationen ein Maximum der spezifischen Leitfähigkeit auf (KOHLRAUSCH)[1].

Die folgende Tabelle enthält einige derartige maximalleitende Lösungen bei 18°

	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	KOH	HCl	HNO_3	H_2SO_4
Gewichtsprozent des wasserfreien Elektrolyten	17·4	23·5	28	28	18·3	29·7	30·0
$\varkappa$	0·048	0·0481	0·044	0·544	0·767	0·785	0·740

Es weisen ferner noch folgende Elektrolyte derartige Maxima auf: LiCl, $KC_2H_3O_2$, K_2S, Na_2S, K_2CO_3, KF, $NaC_2H_3O_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CdBr_2$, $Cd(NO_3)_2$, $MnSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, NaOH, NH_3, ferner sämtliche Säuren, die im wasserfreien Zustande bei Zimmertemperatur flüssig sind (da die reinen Säuren ausnahmslos ein sehr kleines $\varkappa$ haben).

Weit regelmäßigere Beziehungen zur Konzentration weist die äquivalente Leitfähigkeit auf.

b) Äquivalente Leitfähigkeit.

1. Die äquivalente Leitfähigkeit nimmt mit steigender Verdünnung (fast) ausnahmslos zu (ARRHENIUS[2], KOHLRAUSCH[3], OSTWALD[4]).

Säuren und Basen schienen zwar bei den älteren Messungen eine Ausnahme von dieser Regel zu bilden, da λ bei sehr großen Verdünnungen wieder abzunehmen schien (KOHLRAUSCH[5]), jedoch hat sich diese Ausnahme als nicht im Wesen der Sache begründet erwiesen. Es handelt sich vielmehr um eine Neutralisation der zugesetzten Säuren bezw. Basen durch die Verunreinigungen des Wassers (CO_2, NH_3). In diesen Fällen addiert sich daher die Eigenleitfähigkeit des Wassers nicht einfach zu der des gelösten Elektrolyten, wie es bei Neutralsalzen der Fall ist (OSTWALD[6]).

Auch bei Neutralsalzen ist zuweilen ein derartiges Maximum von λ beobachtet worden (WALDEN[7], KOHLRAUSCH und STEINWEHR[8]). Ob es sich in diesen Fällen ebenfalls um Neutralisationsphänomene handelt oder um andere chemische Vorgänge läßt sich nicht mit Sicherheit sagen.

2. Die äquivalente Leitfähigkeit strebt mit steigender Verdünnung einem maximalen Grenzwert zu (ARRHENIUS, l. c.).

---

[1] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **159.** 233. 1876. — [2] S. ARRHENIUS, Bihang Svensk. Acad. 1884. — [3] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **26.** 161. 1885. — [4] W. OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. **31.** 433. 1885. — [5] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **159.** 233. 1876. — [6] W. OSTWALD, Journ. f. prakt. Chem. **31.** 433. 1885. — [7] P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 529. 1887; **2.** 49. 1888. — [8] F. KOHLRAUSCH u. H. v. STEINWEHR, Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. **1902.** 581.

Dieser ist bei den meisten Neutralsalzen, den starken Säuren und starken Basen bereits bei mäßiger Verdünnung ($^1/_{100}\ n$) nahezu erreicht. Bei diesen und noch größeren Verdünnungen gruppieren sich die λ-Werte für diese drei Klassen um gewisse gemeinsame Mittelwerte, welche für

	bei 18° etwa	bei 25° etwa
Starke Säuren	350	380
Starke Basen	200	220
Neutralsalze	100	120

betragen.

Diejenigen Elektrolyte, deren λ bedeutend kleiner ist als der angegebene Mittelwert der Gruppe, zu der sie gehören, zeigen auch in chemischer Beziehung Abweichungen von den Eigenschaften ihrer Gruppe: es sind schwache Säuren bezw. Basen oder Salze mit anomalen Reaktionen ($HgCl_2$, CdJ_2). Daß auch für diese Elektrolyte, bei denen der Grenzwert experimentell auch nicht angenähert erreicht werden kann, doch zu demselben Grenzwert streben, geht qualitativ schon aus der Tatsache mit Wahrscheinlichkeit hervor, daß bei ihnen die relative Zunahme von λ mit steigender Verdünnung weit größer ist als bei den typischen Repräsentanten ihrer Klassen.

3. Quantitative Beziehungen zwischen Konzentration und Äquivalentleitfähigkeit. Bei gleichkonstituierten Neutralsalzen ist die absolute Änderung von λ mit der Konzentration nahezu gleich (KOHLRAUSCH[1], OSTWALD[2]), jedoch gilt diese Regel nicht streng (KOHLRAUSCH[3]). λ nimmt mit steigender Verdünnung um so rascher zu, je höher die Wertigkeit der Ionen ist, aus denen der Elektrolyt besteht. OSTWALD[4] hat eine sehr merkwürdige empirische Regel hierfür gefunden: bei 25° ist $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ angenähert $= 10 \cdot \overset{+}{n} \cdot \overset{-}{n}$ (λ_{1024} und λ_{32} bedeuten die äquivalenten Leitfähigkeiten bei einer Verdünnung von 1 Äquivalent in 1024 bezw. 32 Litern, $\overset{+}{n}$ und $\overset{-}{n}$ die Wertigkeit des Kations bezw. Anions. Diese Regel gilt hauptsächlich für Salze starker Basen (Na, K) oder starker Säuren (NO_3, ClO_3) und ist bis zu $n = 6$ bestätigt gefunden worden. Diese Regel ist ein wertvolles Hilfsmittel, um die Wertigkeit (bezw. Basizität) von Säuren bezw. Basen zweifelhafter Konstitution und dadurch indirekt deren Molekulargewicht zu bestimmen (OSTWALD, WALDEN[5]). Über Ausnahmen s. WALDEN, l. c., BREDIG[6].

Für den Gesamtverlauf von λ bei verschiedenen Konzentrationen sind verschiedene zum größten Teil rein empirische Formeln aufgestellt worden (in diesen Formeln bedeuten λ_∞ den Grenzwert von λ bei unendlicher Verdünnung, v die zugehörige Verdünnung in Litern pro Äquivalent, a, b Konstanten).

(1) $\lambda_\infty - \lambda = a v^{-1}$ (F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **6**. 1. 145. 1879),

(2) $\lambda_\infty - \lambda = a v^{-1/2}$ (F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **26**. 161. 1885; **50**. 385. 1893)[7],

(3) $\dfrac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda} = a v^{-1}$ (W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **2**. 36. 1888),

(4) $\dfrac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda} = a v^{-1/2}$ (M. RUDOLPHI, Ztschr. f. phys. Chem. **17**. 385. 1895),

(5) $\dfrac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^{3/2}} = a v^{-1/2}$ (J. H. VAN'T HOFF, Ztschr. f. phys. Chem. **18**. 301. 1895),

---

[1] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **26**. 161. 1885; **66**. 185. 1898. — [2] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 74. 1887. — [3] F. KOHLRAUSCH, Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. **36**. 665. — [4] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **1**, 74. 1887; **2**. 840. 1888. — [5] W. OSTWALD, l. c. P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 529. 1887; **2**. 49. 1888. — [6] G. BREDIG, Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 191. 1894. — [7] Vgl. C. LIEBENOW, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 933.

(6) $\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^b} = a\,v^{1-b}$ (b nicht genau 1,5 wie bei VAN'T HOFF, sondern meist ca. 1,4) (L. STORCH, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 13. 1896), (W. BANKROFT, ibid. **31.** 188. 1900),

(7) $\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^{1/3}} = a\,v^{-1/3}$ (F. BARMWATER, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 31. 1898),

(8) $\lambda_\infty - \lambda = a \cdot v^{-0.41504}$ (P. T. MÜLLER, C. R. **128.** 505. 1898),

(9) $\frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^b} = a\,v^{-1/2}$ (F. KOHLRAUSCH, Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **1900.** 1002).

Von diesen Formeln ist die OSTWALDsche auf energetischem Wege auf Grund der Gesetze von VAN'T HOFF und ARRHENIUS abgeleitet worden. Die BARMWATERsche Formel gründet sich auf molekularkinetische Überlegungen. Die übrigen sind rein empirisch.

Die OSTWALDsche Formel stimmt sehr gut für schwache Säuren und Basen. Dagegen nicht für „normale" Elektrolyte. Hier leisten die empirischen Formeln von RUDOLPHI, VAN'T HOFF, STORCH-BANKROFT und vor allem die letzte KOHLRAUSCHsche bessere Dienste. Die letzte KOHLRAUSCHsche Formel stellt den Verlauf von λ zwischen $v = 1$ und $v = 10000$ mit einer Annäherung von weniger als 0·1 % dar (KOHLRAUSCH und STEINWEHR[1]).

Die in der Praxis häufig vorkommende Aufgabe λ_∞ aus Messungen an Lösungen endlicher Verdünnung zu berechnen, kann rechnerisch mit Hilfe der obigen Gleichungen gelöst werden. Weit bequemer und für die meisten Zwecke genügend genau ist eine empirische Tabelle, die BREDIG[2] in Erweiterung eines OSTWALDschen[3] Gedankens auf Grund eines ausgiebigen Zahlenmaterials für Neutralsalze berechnet hat und die zur Voraussetzung hat, daß bei Neutralsalzen die Änderung der äquivalenten Leitfähigkeit mit der Verdünnung nur von der Wertigkeit der Ionen abhängt (vgl. p. 394).

In der folgenden Tabelle[4] ist $\overset{+}{n} \times \overset{-}{n}$ das Produkt der Wertigkeiten der beiden Ionen des Salzes, also z. B. bei KCl $= 1 \times 1 = 1$, bei $BaCl_2 = 2 \times 1 = 2$, bei $Al_2(SO_4)_3 = 3 \times 2 = 6$. Der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit bei 25° λ_∞ berechnet sich aus der äquivalenten Leitfähigkeit bei der Verdünnung von v Litern pro Äquivalent λ_v (25°) nach der Formel $\lambda_\infty = \lambda_v + d_v$, wo d_v die in der Tabelle verzeichneten Zahlenwerte hat. Die eingeklammerten Werte sind erheblich unsicher. Die Genauigkeit der mit Hilfe dieser Tabelle berechneten λ_∞ Werte kann im Durchschnitt auf ca. ± 1 Einheiten geschätzt werden.

$\overset{+}{n} \times \overset{-}{n}$	d_{32}	d_{64}	d_{128}	d_{256}	d_{512}	d_{1024}
1	15	12	9	6,5	4,5	3
2	(27)	22	17	13	9	6,5
3	(40)	32	24	18	13	9
4	(56)	45	33	24	17	11
5	(66)	57	41	31	22	14
6	(76)	64	51	39	27	17

Über Abweichungen von dieser Regel vgl. BREDIG, l. c.

[1] F. KOHLRAUSCH u. H. STEINWEHR, Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. **1902.** 581. — [2] G. BREDIG, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 191. 1894. — [3] W. OSTWALD, ibid. **2.** 840. 1888. — [4] Die von BREDIG in reziproken Siemenseinheiten gegebene Tabelle ist durch Multiplikation mit dem Faktor 1,07 auf reziproke Ohm umgerechnet.

KOHLRAUSCHs Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit der Einzelionen.

Mit Hilfe der obigen Formeln, insbesondere der Formeln (5), (6) und (9) kann bei Elektrolyten, deren λ dem Grenzwert nahe ist, dieser experimentell nicht direkt bestimmbare Wert von λ_∞ mit großer Sicherheit ermittelt werden. Für λ_∞ gilt nun, wie KOHLRAUSCH[1] bereits 1875 zeigte, ein sehr einfaches Gesetz, welches die späteren genauen Messungen[2] als streng gültig erwiesen haben: λ_∞ setzt sich additiv aus zwei Summanden ${}_\infty l^+$ und ${}_\infty l^-$ zusammen, von denen l^+ dem Kation (unabhängig von der Natur des Anions), l^- dem Anion (unabhängig von der Natur des Kations) zukommt; die beiden Summanden ${}_\infty l^+$ und ${}_\infty l^-$ stehen im Verhältnis der HITTORFschen Überführungszahlen (N) für Kation und Anion in unendlich verdünnten Lösungen. In Zeichen

$$\lambda_\infty = {}_\infty\overset{+}{l} + {}_\infty\overset{-}{l}$$

$${}_\infty\overset{+}{l} : {}_\infty\overset{-}{l} = \overset{+}{N} : (1 - \overset{+}{N}) = (1 - \overset{-}{N}) : \overset{-}{N} \quad .$$

Die Summanden ${}_\infty l$ bezeichnet KOHLRAUSCH als die Beweglichkeit der betreffenden Ionen in unendlicher Verdünnung. Die Genauigkeit, mit der der erste Teil des KOHLRAUSCHschen Gesetzes durch die neuesten Messungen von KOHLRAUSCH und seinen Schülern bestätigt wird, geht aus der folgenden Tabelle für λ_∞ bei verschiedenen Elektrolyten hervor ($t = 18^0$):

	Tl	$\lambda_{TlX} - \lambda_{KX}$	**K**	$\lambda_{KX} - \lambda_{NaX}$	**Na**	$\lambda_{NaX} - \lambda_{LiX}$	**Li**
JO_3	—	—	**98,49**	21,07	**77,42**	10,06	**67,36**
$\lambda_{XJO_3} - \lambda_{XCl}$	—	—	− 31,61	—	− 31,57	—	− 31,52
Cl	**131,47**	1,37	**130,10**	21,21	**108,99**	10,11	**98,88**
$\lambda_{XCl} - \lambda_{YNO_3}$	3,72	—	3,60	—	3,66	—	3,70
NO_3	**127,75**	1,25	**126,50**	21,17	**105,33**	10,15	**95,18**
$\lambda_{XNO_3} - \lambda_{XF}$	15,2	—	15,15	—	15,18		
F	**112,5**	1,2	**111,35**	21,20	**90,15**		

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, sind sowohl die Differenzen zweier Horizontalreihen, wie auch zweier Vertikalreihen innerhalb der Versuchsfehler konstant. Mit etwas geringerer Genauigkeit, jedoch immerhin so, daß Zweifel an der Allgemeingültigkeit ausgeschlossen sind, ist dieser Teil des KOHLRAUSCHschen Gesetzes auch für solche Elektrolyte erfüllt, bei denen λ_∞ experimentell zwar nicht erreicht werden kann, bei denen der Gang von λ mit der Verdünnung darauf hinweist, daß man sich bereits in der Nähe von λ_∞ befindet. Vollständig versagt das KOHLRAUSCHsche Gesetz nur für solche Elektrolyte, die p. 394 als anomal bezeichnet wurden.

Der zweite Teil des KOHLRAUSCHschen Gesetzes wurde von KOHLRAUSCH in der Weise geprüft, daß er die Überführungszahlen der vier Elektrolyte, die aus zwei Kationen und zwei Anionen entstehen können, miteinander in Beziehung brachte und mit den von HITTORF gefundenen Überführungszahlen verglich.

Es seien K und Na bezw. NO_3 und Cl die beiden Kationen bezw. Anionen, aus denen die vier Elektrolyte KNO_3, KCl, $NaNO_3$, NaCl entstehen können. Das zweite KOHLRAUSCHsche Gesetz ergibt dann:

[1] F. KOHLRAUSCH, Gött. Nachr. 1876. 213. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **50**. 385. (1893); **66**. 785. (1898); Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. **1902**. 581.

(1) $$l_K : l_{NO_3} = \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{KNO_3} ,$$

(2) $$l_K : l_{Cl} = \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{KCl} ,$$

(3) $$l_{Na} : l_{NO_3} = \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{NaNO_3} ,$$

(4) $$l_{Na} : l_{Cl} = \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{NaCl} .$$

Wird (1) durch (2) und (3) durch (4) dividiert, so ergibt sich

$$l_{NO_3} : l_{Cl} = \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{KNO_3} : \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{KCl} = \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{NaNO_3} : \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{NaCl} ,$$

d. h. allgemein

$$\left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{XNO_3} : \left[\frac{\overset{+}{N}}{1 - \overset{+}{N}}\right]_{XCl} = \text{const.} .$$

Ganz ähnliche Beziehungen ergeben sich natürlich für andere Anionen.

Diese Beziehung zwischen den Überführungszahlen der verschiedenen Elektrolyten ist von KOHLRAUSCH an Messungen von HITTORF geprüft und in groben Zügen bestätigt gefunden worden. Die Abweichungen sind kleiner, als den relativ großen Versuchsfehlern der Überführungszahlen in verdünnten Lösungen entspricht. Eine nähere Betrachtung findet sich im Kapitel Überführungszahlen.

Es ist klar, daß die sichere Kenntnis einer einzigen Überführungszahl genügt, um mit Hilfe der λ_∞-Werte sämtliche $\overset{+}{l}$ und $\overset{-}{l}$ zu bestimmen.

Da die Überführungszahl der Ionen des Chlorkaliums praktisch unabhängig von Temperatur und Konzentration ist, und die Messungen verschiedener Beobachter gut übereinstimmende Resultate ergeben, so ist von KOHLRAUSCH dieses Überführungsverhältnis zur Grundlage gewählt worden. Durch eine kleine Extrapolation findet er als wahrscheinlichsten Wert bei 18°

$$_\infty\overset{+}{l}_K : {}_\infty\overset{-}{l}_{Cl} = 0{,}497 : 0{,}503 .$$

Mit Hilfe dieses Verhältnisses berechnet er folgende Werte für $_\infty l$ bei 18,0° der Wasserstoffskala:

Beweglichkeit einiger Ionen in unendlicher Verdünnung bei 18,0°.

Li	Na	K	Rb	Cs	NH_4	Tl	Ag
33,44	43,55	64,67	67,6	68,2	64,4	66,00	54,02
F	Cl	Br	J	SCN	NO_3	ClO_3	JO_3
46,64	65,44	67,63	66,40	56,63	61,78	55,03	33,87

Etwas weniger sicher sind folgende Zahlen

BrO_3	ClO_4	JO_4	MnO_4	CHO_2	$C_2H_3O_2$	½ Mg	½ Ca
46,2	64,7	47,7	53,4	46,7	35,0	46,0	53
½ Sr	½ Ba	½ Pb	½ Zn	½ Cu	½ SO_4	½ C_2O_4	½ CO_3
54	56,3	61,5	45,6	49	70	63	70

Mit dem größten wahrscheinlichen Fehler behaftet sind die Beweglichkeiten der beiden schnellsten Ionen:

H		OH
318	(nach neueren Messungen von NOYES und SAMMET[1] wahrscheinlich 330) und	174

Eine Zusammenstellung der l_∞ für zahlreiche anorganische und organische Kationen und Anionen bei 25° findet sich bei BREDIG[2]. Die dort gegebenen Zahlen müssen mit dem Faktor 1,07 multipliziert werden, um sie auf cm × Ohm^{-1} zu reduzieren.

Das KOHLRAUSCHsche Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit der Ionen für Lösungen von endlicher Konzentration[3]. Die KOHLRAUSCHschen Gesetze gelten streng nur für die Grenzwerte der Leitfähigkeiten und Überführungszahlen in unendlich verdünnten Lösungen. Mit großer Annäherung bleiben die Beziehungen auch für mäßig verdünnte Lösungen bestehen. Selbst bei 0,1 normalen Lösungen betragen die Abweichungen vom additiven Schema nicht mehr als ca. 1 %. Für die Beweglichkeiten zwei- (bezw. mehr-) wertiger Ionen müssen hierbei in etwas größeren Konzentrationen kleinere Werte angenommen werden, wenn sie mit zweiwertigen Ionen, als wenn sie mit einwertigen Ionen verbunden sind. Dies ist ein anderer Ausdruck der p. 394 erwähnten Tatsache, daß die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeit um so größer ist, je höherwertiger die Ionen eines Elektrolyten sind.

Die additive Berechnung der Äquivalentleitfähigkeit aus den Einzelbeweglichkeiten der Ionen ist nur bei den typischen Elektrolyten (starken Säuren, starken Basen, Neutralsalzen) zulässig. Bei den p. 394 erwähnten anomalen Elektrolyten führt sie nicht zum Ziel.

Die folgende Tabelle enthält die Ionenbeweglichkeiten in wässerigen Lösungen bei 18°. Die Zahlen sind zum Teil von KOHLRAUSCH und seinen Mitarbeitern selbst berechnet worden, zum Teil sind sie auf Grund dieser Messungen neu umgerechnet.

Kationen, verbunden mit einwertigen Anionen.

Konzentration = Mole / Liter	K	Na	Li	NH_4	Ag	½ Ba	½ Sr	½ Ca	½ Mg	½ Zn	Tl
0	64,67	43,55	33,44	64,4	54,0	57	54	52	49	47	66,0
0,0001	64,15	43,19	33,17	63,8	53,7	56	53	51	47	45	65,4
0,0002	64,01	43,04	33,04	63,6	53,4	55	52	50	46	44	65,2
0,0005	63,08	42,76	32,76	63,2	53,1	54	50	49	45	43	64,8
0,001	63,28	42,45	32,48	62,4	52,7	53	49	48	43	42	64,2
0,002	62,77	42,03	32,11	62,9	52,3	51	47	46	42	40	63,6
0,005	61,79	41,27	31,47	61,4	51,2	48	45	44	40	38	62
0,01	60,75	40,49	30,82	60,4	50,2	45	42	42	37	35	60
0,02	59,46	39,52	30,03	59,2	48,5	41	39	39	33	32	57
0,05	57,19	37,95	28,81	57,0	46,0	37	36	35	29	28	54
0,1	55,15	36,37	27,54	55,0	43,6	33	32	31	25	24	50

[1] A. NOYES u. V. SAMMET, Ztschr. f. phys. Chem. 43. 49. 1903. — [2] G. BREDIG, ibid. 13. 191. 1894. — [3] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 66. 785. 1898.

Anionen, verbunden mit einwertigen Kationen.

Konzentration = Mole / Liter	Cl	NO_3	JO_3	Br	J	F	$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}C_2O_4$
0	65,44	61,78	33,87	67,63	66,4	46,6	35	70	63
0,0001	64,93	61,33	33,5	67,1	65,6	46,3	34	67	61
0,0002	64,78	61,14	33,4	66,9	65,4	46,1	33	66	60
0,0005	64,43	60,76	33,1	66,5	65,2	45,8	33	65	59
0,001	64,04	60,39	32,8	66,1	64,9	45,6	32	64	58
0,002	63,52	59,85	32,2	65,5	64,4	45,0	32	62	56
0,005	62,53	58,78	31,4	65	63,5	44	31	59	54
0,01	61,49	57,64	30,4	64	63	43	30	56	51
0,02	60,16	56,09	29,1	63	62	42	29	52	48
0,05	57,87	53,35	26,5	61	60	40	28	46	43
0,1	55,80	50,72	24,2	59	58	38	26	42	39

Ferner angenähert

$l_{ClO_3} = l_{JO_3} + 20 \qquad l_{SCN} = l_J - 10 \qquad l_{BrO_3} = l_{JO_3} + 13$

Zweiwertige Ionen in gegenseitiger Verbindung.

Konzentration = Äquiv. / Liter	$\frac{1}{2}$ Mg	$\frac{1}{2}$ Ca	$\frac{1}{2}$ Sr	$\frac{1}{2}$ Ba	$\frac{1}{2}$ Zn	$\frac{1}{2}$ Cu	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}C_2O_4$
0	48	52	54	57	47	49	70	63
0,0001	45	49	49	53	43	47	66	61
0,0002	45	48	48	52	42	46	65	60
0,0005	42	46	45	50	40	44	63	58
0,001	40	44	43	47	38	41	60	56
0,002	38	41	—	—	36	37	57	53
0,005	34	35	—	—	31	31	51	
0,01	31	31	—	—	27	27	46	
0,02	27	—	—	—	24	22	41	
0,05	23	—	—	—	19	17	34	
0,1	20	—	—	—	17	15	30	

Von OSTWALD[1] wurde darauf hingewiesen, daß der rationelle Ausdruck des KOHLRAUSCHschen Gesetzes in Lösungen endlicher Konzentration die Gestalt hat

$$\lambda_v = \gamma(\overset{+}{l}_\infty + \overset{-}{l}_\infty) \quad ,$$

wo der Faktor γ — der sogen. elektrolytische Dissoziationsgrad — eine auf verschiedenen unabhängigen Wegen experimentell bestimmbare Größe ist, die für den betreffenden Elektrolyten bei der gegebenen Verdünnung charakteristisch ist. Bei Berücksichtigung von γ fügen sich auch die „anomalen" Elektrolyte dem KOHLRAUSCHschen Gesetz.

Umgekehrt kann das einfache additive Schema nur bei solchen Elektrolyten in mäßig verdünnten Lösungen Gültigkeit haben, deren γ in gleich konzentrierten Lösungen den gleichen Wert hat. Näheres hierüber vgl. das folgende Kapitel.

Absolute Beweglichkeit der Ionen (BUDDE[2], KOHLRAUSCH[3]). Die obigen Zahlen gestatten die absolute Beweglichkeit der Ionen zu berechnen, d. h. die Geschwindigkeit in cm $\times$ sec^{-1}, mit der ein Ion sich unter dem Einfluß eines Potentialgefälles von 1 Volt pro Zentimeter fortbewegt.

---

[1] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 841. 1888. — [2] E. BUDDE, POGG. Ann. **156.** 618. 1875. — [3] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **6.** 196. 1879.

Herrscht zwischen den Endflächen eines geraden Prismas von 1 cm^2 Querschnitt und 1 cm Länge eine Potentialdifferenz von 1 Volt, so resultiert eine Stromstärke von $\varkappa$ Ampère (wo $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit des Prismeninhalts ist), d. h. es treten durch jeden Querschnitt $\varkappa$ Coulombs pro Sekunde. Enthält das Prisma eines Elektrolyten in so geringer Konzentration η, daß der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit praktisch erreicht ist, so ist $\varkappa = \eta(_\infty\overset{+}{l} + {}_\infty\overset{-}{l})$, d. h. durch jeden Querschnitt treten

(a) $$\eta(_\infty\overset{+}{l} + {}_\infty\overset{-}{l}) \text{ Coulombs pro Sekunde} \quad .$$

Bezeichnen wir ferner mit $\overset{+}{L}$ und $\overset{-}{L}$ die absoluten Beweglichkeiten des Kations bezw. Anions, d. h. diejenigen Strecken in Zentimetern, welche pro Sekunde von den beiden Ionen in einem elektrischen Felde von 1 Volt $\times$ cm^{-1} zurückgelegt werden. Da im obigen Beispiel das Potentialgefälle gerade diesen Wert hat, so werden im Verlauf einer Sekunde alle diejenigen Ionen durch einen beliebigen Querschnitt des Prismas durchtreten, die zu Beginn dieser Sekunde höchstens L cm von dem Querschnitt entfernt waren. Bei einer Konzentration von η Äquivalent pro cm^3 werden also pro Sekunde durch jeden Querschnitt $\eta\overset{+}{L}$ Äquivalente Kation in der einen Richtung, $\eta\overset{-}{L}$ Äquivalente Anion in der anderen Richtung durchtreten. Da jedes Äquivalent 96540 Coulombs mit sich führt, so treten insgesamt durch jeden Querschnitt

(b) $$\eta(\overset{+}{L} + \overset{-}{L})\, 96540 \text{ Coulombs pro Sekunde} \quad .$$

Durch Gleichsetzen der Ausdrücke (a) und (b) erhalten wir:

$$\overset{+}{L} = 0{,}00001036\, {}_\infty\overset{+}{l} \quad \text{und} \quad \overset{-}{L} = 0{,}00001036\, {}_\infty\overset{-}{l} \quad .$$

So z. B. ergibt sich $L_H = 0{,}0032$ cm/sec · cm/Volt, $L_{OH} = 0{,}0018$ cm/sec · cm/Volt, während für die übrigen Ionen L zwischen 0,0008 und 0,0002 cm/sec · cm/Volt beträgt.

Über direkte Bestimmung von L vgl. das Kapitel Überführungszahlen.

Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Sv. Arrhenius.

Der wesentliche Inhalt der ARRHENIUSschen Theorie[1] besteht in folgenden Sätzen:

1. Gelöste Elektrolyte sind auch ohne Stromdurchgang zu einem größeren oder geringeren Bruchteil in freie Ionen[2] dissoziiert.

2. Nur die freien Ionen beteiligen sich am Elektrizitätstransport. Die spezifische Leitfähigkeit eines gegebenen Elektrolyten ist proportional der Konzentration seiner Ionen; seine molekulare bezw. äquivalente Leitfähigkeit ist proportional dem dissoziierten Bruchteil.

---

[1] Sv. ARRHENIUS, Bihang Svensk. Vet. Akad. Förhandl. **8.** Nr. 13—14. 1884; Brit. Assoc. Commit. for Electrolysis 6. Zirkular, Mai 1887); Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 631. 1887. Vgl. hierzu die Diskussion Ztschr. f. phys. Chem. **7.** 378. 1891; ferner W. OSTWALD, ibid. **3.** 588. 1889. Eine zusammenfassende Darstellung der elektrolytischen Dissoziationstheorie findet sich in der kürzlich erschienen Monographie von R. ABEGG, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation (AHRENSsche Sammlung, Bd. VIII, Heft 5—7, Stuttgart bei Enke 1903). — [2] Die Ionen können in die ihnen entsprechenden Elemente bezw. Radikale nur durch Wegnahme von Elektrizität übergeführt werden und zwar muß einem Grammäquivalent eines beliebigen Kations 96540 Coulombs positiver, einem Grammäquivalent eines beliebigen Anions 96540 Coulombs negativer Elektrizität entzogen werden, um sie in die neutralen Stoffe über-

3. Mit steigender Verdünnung wächst der dissoziierte Anteil (der Dissoziationsgrad) und nähert sich asymptotisch dem Werte 1, d. h. der vollständigen Dissoziation.

4. Die Ionen verhalten sich in allen Beziehungen (insbesondere auch in chemischer) wie selbständige Stoffe; eine wässerige Lösung eines teilweise dissoziierten Elektrolyten verhält sich wie eine Lösung dreier Stoffe (undissoziierter Elektrolyt, Kation, Anion). Für die Konzentration der freien Ionen (in einem Gemenge beliebiger Elektrolyten) gilt nur die Einschränkung, daß die Summe aller Kationvalenzen gleich ist der Summe aller Anionvalenzen. (Gesetz von Faraday.)

5. In Lösungen, die so verdünnt sind, daß die Dissoziation praktisch vollständig ist, stellen sich alle meßbaren Eigenschaften eines gelösten Elektrolyten als Summe zweier Größen dar, von denen die eine dem Kation (unabhängig von der Natur des Anions), die andere dem Anion (unabhängig von der Natur des Kations) zukommt.

Die Arrheniussche Theorie ist in ihrer qualitativen Seite nicht ohne Vorläufer gewesen.

Bereits im Jahre 1857 zog Clausius[1] aus der experimentell gefundenen Tatsache, daß das Ohmsche Gesetz für Elektrolyte auch bei beliebig schwachen Strömen seine Gültigkeit behält, den Schluß, daß notwendigerweise auch ohne Stromdurchgang ein gewisser Bruchteil eines gelösten Elektrolyten in entgegengesetzt elektrisch geladene Teilmoleküle (Ionen) gespalten sein müsse. Über den Betrag dieser präexistierenden Ionenspaltung sagt Clausius — wohl unter dem Einfluß der Berzeliusschen Verwandtschaftslehre — nur aus, daß er nur sehr gering zu sein brauche, um die elektrolytische Leitung zu erklären.

Clausius ist immerhin einen bedeutenden Schritt weiter gegangen als 1856 R. Kohlrausch[2] und später Buff[3], die aus der Analyse der Grotthussschen Theorie der elektrolytischen Leitung schlossen, daß die Ionen während des Stromdurchgangs einen großen Teil ihrer Fortbewegung unverbunden durchmachen. Der Unterschied der Clausiusschen Theorie liegt darin, daß dieselbe die Existenz freier Ionen auch ohne Stromdurchgang annimmt. Die Clausiussche Theorie hat trotz ihrer überzeugenden Begründung keinen großen Einfluß auf die Entwickelung der theoretischen Elektrochemie gehabt. Hittorf[4] scheint der einzige von den Zeitgenossen Clausius' gewesen zu sein, der die Richtigkeit und die Bedeutung dieser Theorie erkannte. Später (1880) hat v. Helmholtz[5] auf

---

zuführen. Diese Tatsache, sowie die Tatsache des Wanderns der Ionen mit oder gegen den positiven Strom, endlich die unter (4) erwähnte Unmöglichkeit, Anionen von Kationen anders als durch Anwendung eines elektrostatischen Feldes zu trennen (vgl. W. Ostwald u. W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **3.** 120. 1889) kann man auch kurz in folgender Weise formulieren: die Ionen verhalten sich so, als ob sie (positiv bezw. negativ) elektrisch geladen sind, oder noch kürzer: die Ionen sind elektrisch geladen. Nimmt man noch die Vorstellungen der Atomhypothese hinzu, so sagt man wohl auch: Die Ionen sind elektrisch geladene Teilchen. Es muß indes betont werden, daß die Vorstellung diskreter entgegengesetzter Ladungen, die gleichmäßig in der Lösung verteilt sind, auf mancherlei Schwierigkeiten stößt (vgl. hierzu E. Cohn, Das elektromagnetische Feld, p. 127) und daß diese Vorstellung keineswegs einen notwendigen Bestandteil des experimentellen Inhalts der Clausius-Arrheniusschen Theorie bildet. In diesem Sinne erscheint es auch rationeller, an Stelle der üblichen Pluralform die historisch ältere Singularform (Daniell): Kaliumion, Chlorion u. s. w. zu benutzen, etwa in dem Sinne, wie man in der Singularform von Chlor, Silbernitrat, Sauerstoff u. s. w. spricht. Über einen Versuch, das Vorhandensein eines elektrostatischen Feldes vom Inneren eines Elektrolyten nachzuweisen und die Volumänderung bei der Neutralisation u. s. w. auf Elektrostriktion durch freie Ionen zurückzuführen, vgl. P. Drude u. W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 79. (1894).

[1] R. Clausius, Pogg. Ann. **101.** 338. (1857); **103.** 525. W. Hittorf, daselbst **103.** 1. (1858). — [2] R. Kohlrausch, daselbst **97.** 397. (1856). — [3] H. Buff, Lieb. Ann. **106.** 203. (1858). — [4] W. Hittorf, Pogg. Ann. **103.** 1. (1858). — [5] H. v. Helmholtz, Wied. Ann. **11.** 737. (1880).

Grund ganz ähnlicher Überlegungen, wie CLAUSIUS, von neuem hervorgehoben, daß „der freien Bewegung der positiv und negativ geladenen Ionen keine chemischen Kräfte entgegenstehen" können. Ihren quantitativen Inhalt erhielt diese Theorie indes erst durch ARRHENIUS, der auch der erste war, welcher die außerordentliche Fruchtbarkeit der Theorie, insbesondere in chemischer Hinsicht, durch eine Reihe von Anwendungen dartun konnte.

Die Beziehung der elektrolytischen Leitfähigkeit zu chemischen Fragen ist vor ARRHENIUS von HITTORF ausdrücklich betont worden. HITTORF[1] kam auf Grund seiner Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Elektrolyten und die Wanderung der Ionen zu dem zwingenden Schluß, daß die BERZELIUSsche Theorie der chemischen Verwandtschaft mit vielen Tatsachen im Widerspruch steht. Diese Theorie faßte die Bestandteile eines Salzes als miteinander fest verbunden auf, um so fester, je weiter der elektropositive und der elektronegative Bestandteil des Salzes voneinander entfernt in der elektrochemischen Spannungsreihe standen.

Die Versuche von HITTORF über die Wanderung der Ionen in gemischten bezw. übereinandergeschichteten Lösungen zeigten dagegen, daß die BERZELIUSschen Affinitäten beim Ionenaustausch keine Rolle spielen: gerade diejenigen Salze, deren Bestandteile nach BERZELIUS durch die stärksten Affinitäten zusammengehalten werden sollten (z. B. KCl), erwiesen sich als die besten Leiter, tauschten also ihre Ionen am leichtesten aus, während umgekehrt Salze mit schwachen Affinitäten (wie z. B. $HgCl_2$) sich entgegen den Konsequenzen der BERZELIUSschen Theorie als schlechte Leiter erwiesen. Andererseits betont HITTORF: „Nur bei denjenigen Verbindungen vermag die Elektrizität den Austausch unter den Molekülen hervorzurufen, welche denselben auch durch die gewöhnlichen Erscheinungen der Wahlverwandtschaft gegen andere ähnlich konstituierte Körper zeigen."

Den Widerspruch löst HITTORF durch die Bemerkung, daß die BERZELIUSsche Theorie nur die Affinität der freien Elemente bezw. Radikale (z. B. die Affinität des metallischen Kaliums zum gasförmigen Chlor) berücksichtigt, nicht die Affinität der Ionen zueinander. Diese sind zwar isomer (gleichzusammengesetzt) mit den freien Elementen (und Radikalen), haben aber ganz andere Eigenschaften, als die freien Elemente. Wenn z. B. bei der Elektrolyse von verdünnter Kaliumchloridlösung ein „Kaliumteilchen" relativ große Strecken frei durch das Wasser wandern muß, ehe es auf ein Chlorteilchen stößt, und wenn es hierbei das Wasser nicht zersetzt, so muß es notwendigerweise von einem Kalium*metall*teilchen verschieden sein. Die Ionenaffinitäten (nicht die BERZELIUSschen Elementaffinitäten) sind es, welche für die größere oder geringere Leitfähigkeit maßgebend sind. Je kleiner diese Affinität, um so freier sind die Ionen, um so leichter treten sie miteinander bezw. mit den Ionen eines zweiten Elektrolyten in Wechselwirkung, um so besser leiten sie den Strom.

Der hier klar ausgesprochene Zusammenhang zwischen chemischer Reaktionsfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit ist von ARRHENIUS vollauf bestätigt und in das Gebiet des quantitativ Meßbaren gerückt. Er hatte allerdings den Vorteil, daß ihm beim Aufstellen seiner ersten noch unvollkommenen Theorie (1883) bereits eine Reihe von quantitativen Affinitätsbestimmungen vorlagen. Seit 1869 beschäftigten sich J. THOMSEN[2] und später besonders ausgiebig OSTWALD[3] mit dem Problem, die relative Stärke von Säuren zu bestimmen. OSTWALD konnte auf Grund eines ausgiebigen Versuchsmaterials den Satz aufstellen, daß

---

[1] W. HITTORF, POGG. Ann. **89**. 177. 1853; **98**. 1. 1856; **103**. 1. 1858; **106**. 337. 1859; WIED. Ann. **4**. 374. 1878. Wiederabdruck in OSTWALDs Klassikern. Nr. 21 u. 23. — [2] J. THOMSEN, POGG. Ann. **138**. 65. 497. 1869. — [3] W. OSTWALD, POGG. Ergbd. **8**. 154. 1876; Journ. f. prakt. Chem. (2) **16**. 385. 1877; **18**. 342 1878; **19**. 468. 1879; **27**. 1. 1883; **28**. 449. 1883.

die „Avidität“ einer Säure durch eine bestimmte Zahl ausgedrückt werden kann, ganz unabhängig davon, in was für einer Reaktion diese „Avidität“ sich betätigt. Einerlei, ob man die Avidität aus der Konkurrenz zweier Säuren um eine Base, oder aus dem Lösevermögen gegenüber schwerlöslichen Salzen, oder aus der Beeinflussung der Rohrzuckerinversion bezw. der Verseifung von Estern oder Amiden bestimmt — immer ordnen sich die Säuren in dieselbe Reihenfolge mit den gleichen numerischen Koeffizienten. Als die stärksten Säuren erwiesen sich HCl, HJ, HBr, $HClO_3$, HNO_3, die alle nahezu gleich stark sind. Mit steigender Verdünnung wurde der Unterschied der Aviditäten kleiner, so daß bei sehr großer Verdünnung alle Säuren gleich stark sein müßten.

Geleitet durch die Clausiusschen und Hittorfschen Ideen vermutete Ostwald[1] einen Zusammenhang der chemischen Aviditätskoeffizienten mit der Leitfähigkeit und konnte in der Tat bald nach dem Erscheinen der ersten Arrheniusschen Arbeit an 34 verschiedenen Säuren den Parallelismus zwischen chemischer Avidität und Leitfähigkeit erweisen.

Ein glückliches Zusammentreffen war es ferner, daß in der Zeit, wo Arrhenius mit der Ausarbeitung seiner ersten noch unvollkommenen Theorie beschäftigt war, van't Hoff[2] seine Theorie des osmotischen Druckes gelöster Stoffe veröffentlichte. Diese Theorie behauptet eine weitgehende Ähnlichkeit der Gesetze des „osmotischen“ Druckes gelöster Stoffe mit denen des Gasdruckes. van't Hoff fand auf Grund seiner Theorie eine ganze Reihe von quantitativen Beziehungen zwischen der Konzentration der gelösten Stoffe und ihrem Einfluß auf den Gefrierpunkt bezw. Dampfdruck des Lösungsmittels, auf das chemische Gleichgewicht und die elektromotorische Kraft. Auch den Einfluß der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht, die Löslichkeit und die elektromotorische Kraft ergab die Theorie. Während nun van't Hoff bei nichtelektrolytischen Lösungen eine weitgehende Bestätigung seiner Theorie an dem vorhandenen Material feststellen konnte, fand er, daß Elektrolytlösungen regelmäßig Ausnahmen bildeten und zwar stets in dem Sinne, daß ihr osmotischer Druck größer war, als a priori anzunehmen war. van't Hoff trug diesen Verhältnissen Rechnung, indem er jedem Elektrolyten einen empirischen Korrektionskoeffizienten („*i*“) beilegte, ohne sich indes über dessen Bedeutung näher auszusprechen.

Bald darauf konnte Arrhenius, der inzwischen[3] seine Theorie in ihre definitive Gestalt gebracht hatte, zeigen, daß die van't Hoffschen *i*-Koeffizienten in einem einfachen quantitativen Zusammenhang mit den aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten „elektrolytischen Dissoziationsgraden“ stehen. Damit war ein Zusammenhang zwischen zwei scheinbar so entfernten Gebieten, wie: Leitfähigkeit und Abweichung von den van't Hoffschen Gesetzen geschaffen, es war aber auch ein wertvoller Nachweis der Brauchbarkeit der Arrheniusschen Theorie geliefert worden. Auch für die van't Hoffsche Theorie war es sehr förderlich, daß die unerklärliche Ausnahmestellung der Elektrolyte sich gleich im Anfang ihrer Entwickelung in Wirklichkeit als gute Bestätigung der Theorie erwies.

Gleichzeitig mit der Veröffentlichung der Arrheniusschen grundlegenden Arbeit erschien eine kurze Abhandlung von Planck[4] über denselben Gegenstand. Von anderen Gesichtspunkten wie van't Hoff ausgehend, gelangt Planck unabhängig zu ganz ähnlichen Beziehungen wie van't Hoff. Die Abweichung der Elektrolyte von den allgemeinen Gesetzen erklärt Planck als eine Folge der Dissoziation. Über die Natur dieser Dissoziation, insbesondere über die Beziehung derselben zur Leitfähigkeit findet sich bei Planck indes kein Hinweis.

[1] W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **30.** 39. 1884. — [2] J. H. van't Hoff, Öfvers. K. Vetensk. Ak. Förhandl. **21.** 17. 1886; Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 481. 1887. — [3] Sv. Arrhenius, Brit. Ass. Commit. for Elektrolys, 6. Zirkular, Mai 1887; Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 631. 1887. — [4] M. Planck, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 577. 1887; Wied. Ann. **32.** 462. 1887; **34.** 139. 1888.

Im folgenden sollen einige besonders charakteristische Anwendungen der ARRHENIUSschen Theorie besprochen werden, insbesondere solche, welche mit elektrolytischer Leitfähigkeit in Beziehung stehen.

1. Dissoziationsgrad. Nach ARRHENIUS leitet nur der dissoziierte Anteil eines Elektrolyten. Die molekulare Leitfähigkeit eines Elektrolyten bei verschiedenen Verdünnungen ist daher proportional seinem Dissoziationsgrad (mit α oder γ bezeichnet). Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei sehr großer Verdünnung (λ_∞) entspricht einer vollständigen Dissoziation ($\gamma = 1$). Der Dissoziationsgrad bei der Verdünnung v ergibt sich mithin aus der Formel

$$\gamma_v = \frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad .$$

Nach der VAN'T HOFFschen Theorie liegt der Gefrierpunkt einer wässerigen Lösung, die insgesamt m Mole (= Grammmolekulargewichte) beliebiger Stoffe im Liter enthält, bei $-(m \times 1{,}85)$ Grad. Werden aber c Mole eines Elektrolyten zu einem Liter gelöst, so ist die Molekularkonzentration der Lösung nicht $= c$, sondern wegen der Dissoziation i mal so groß. Bezeichnet man die Gefrierpunktserniedrigung dieser Lösung mit Δ, so ist $i = \Delta / 1{,}85 \times c$.

Löst man c Mole eines Elektrolyten, der in n Ionen zerfallen kann, in einem Liter Wasser auf, und bezeichnet man den Dissoziationsgrad mit γ, so ist die gesamte Molekularkonzentration der Lösung $= \gamma\,[(n-1)\gamma + 1]$, denn die Konzentration des undissoziierten Anteils ist $= c(1-\gamma)$, die der Ionen $= c \cdot n\,\gamma$. Es ist mithin

$$c\,[(n-1)\gamma + 1] = \frac{\Delta}{1{,}85} \quad ,$$

woraus

$$i = \frac{\Delta}{1{,}85 \cdot c} = 1 + (n-1)\gamma = 1 + (n-1)\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty} \quad .$$

Die folgende Tabelle enthält den Vergleich der nach beiden Methoden berechneten i-Werte für einige Elektrolyte und Nichtelektrolyte.[1]

A. Nichtleiter.

	c	$i_{\text{Gefr.}}$	$i_{\text{Leitf.}}$
1. CH_3OH Methylalkohol			
	0,100	0,94	1,00
	0,200		
2. C_2H_5OH Äthylalkohol			
	0,125	0,99	1,00
3. C_3H_7OH Propylalkohol			
	0,102	1,04	1,00
	0,255	1,02	1,00
4. C_3H_7OH Isopropylalkohol			
	0,102	1,02	1,00
	0,253	1,02	1,00
5. C_4H_9OH Isobutylalkohol			
	0,123	1,04	1,00
	0,308	1,04	1,00
6. $(C_2H_5)_2O$ Äthyläther			
	0,118	1,01	1,00
	0,235	0,97	1,00
7. C_6H_5OH Phenol			
	0,101	0,98	1,00
	0,216	0,98	1,00
8. $C_6H_5NH_2$ Anilin			
	0,109	1,04	1,00
	0,273	0,99	1,00
9. $B(OH)_3$ Borsäure			
	0,066	1,05	1,00
	0,165	1,04	1,00
	0,274	1,04	1,00
10. CH_3CONH_2 Acetamid			
	0,119	1,06	1,00
	0,297	1,03	1,00
11. $CO(NH_2)_2$ Harnstoff			
	0,104	1,09	1,00
	0,259	1,02	1,00

[1] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 491. 1888.

(Fortsetzung.)

	c	$i_{Gefr.}$	$i_{Leitf.}$
12. $C_2Cl_3H_3O$ Chloralhydrat			
	0,106	1.10	1,00
	0,266	1,07	1,00
13. $C_2Br_3H_3O$ Bromalhydrat			
	0,0716	1,03	1,00
	0,179	1,00	1,00
14. $C_3H_5(OH)_3$ Glyzerin			
	0,146	1,06	1,00
	0,254	1,04	1,00
15. $C_6H_{14}O_6$ Mannit			
	0,161	1,11	1,00
16. $C_6H_{12}O_6$ Dextrose			
	0,0673	1,06	1,00
	0,168	1,09	1,00
17. $C_{12}H_{22}O_{11}$ Rohrzucker			
	0,0445	1,10	1,00
	0,0947	1,13	1,00
	0,165	1,10	1,00

B. Elektrolyte.

	c	$i_{Gefr.}$	$i_{Leitf.}$
18. LiOH Lithiumhydrat			
	0,127	2,02	1,90
	0,317	1,92	1,86
19. CH_3COOH Essigsäure			
	0,135	1,07	1.01
	0,337	1,06	1,01
20. C_3H_7COOH Buttersäure			
	0,140	1,06	1,01
	0,349	1,02	1,01
21. H_3PO_4 Phosphorsäure			
	0,077	1,41	1,32
	0,146	1,30	1,25
	0,319	1,24	1,20
22. H_2SO_3 Schwefelige Säure			
	0,091	1,54	1,34
	0,159	1,39	1,25
	0,279	1,33	1,22
23. HJO_3 Jodsäure			
	0,114	1,64	1,70
	0,228	1,63	1,61
	0,285	1,60	1,58
24. $P(OH)_3$ Phosphorige Säure			
	0,069	1,65	1,59
	0,131	1,49	1,51
	0,247	1,38	1,43
25. $(COOH)_2$ Oxalsäure			
	0,069	1,65	1,55
	0,131	1,54	1,47
	0,247	1,43	1,38
26. NaCl Chlornatrium			
	0,117	2,04	1,88
27. LiCl Lithiumchlorid			
	0,099	1,98	1,80
	0,165	1,98	1,78
	0,275	1,99	1,75
28. $AgNO_3$ Silbernitrat			
	0,056	2,06	1,86
	0,140	1,94	1.81
	0,341	1,80	1,73
29. K_2SO_4 Kaliumsulfat			
	0,036	2,78	2,45
	0,091	2,40	2,33
	0,227	2,25	2,18
30. Na_2SO_4 Natriumsulfat			
	0,028	2,71	2,47
	0,070	2,51	2,33
	0,117	2,37	2,29
	0,195	2,25	2,17
31. $CaCl_2$ Kalziumchlorid			
	0,048	2,79	2,52
	0,119	2,67	2,42
	0,199	2,71	2,34
	0,331	2,73	2,24
32. $SrCl_2$ Strontiumchlorid			
	0,043	2,89	2,54
	0,107	2,64	2,45
	0,214	2,65	2,32
	0,356	2,71	2,22
33. $Ca(NO_3)_2$ Kalziumnitrat			
	0,064	2,55	2,35
	0,107	2,50	2,23
	0,179	2,47	2,08
34. $MgCl_2$ Magnesiumchlorid			
	0,053	2,76	2,43
	0,133	2,71	2,33
	0,322	2,87	2,19
35. $CuCl_2$ Kupferchlorid			
	0,038	2,76	2,53
	0,094	2,61	2,41
	0,235	2,58	2,19
	0,393	2,52	2,04
36. CdJ_2 Kadmiumjodid			
	0,054	1,60	1,53
	0,136	1,26	1,39
	0,342	1,13	1,31
37. $MgSO_4$ Magnesiumsulfat			
	0,064	1,40	1,44
	0,159	1,24	1,33
	0,398	1,09	1,28
38. $ZnSO_4$ Zinksulfat			
	0,069	1,33	1,39
	0,172	1,15	1,35

(Fortsetzung.)

c	$i_{Gefr.}$	$i_{Leitf.}$	c	$i_{Gefr.}$	$i_{Leitf.}$
39. $CuSO_4$ Kupfersulfat			40. $CdSO_4$ Kadmiumsulfat		
0,039	1,36	1,41	0,042	1,40	1,39
0,112	1,17	1,34	0,104	1,23	1,31
0,254	1,05	1,27	0,196	1,16	1,27

Überblickt man die Zahlen dieser Tabelle, so sieht man, daß ein allgemeiner Parallelismus zwischen den nach beiden Methoden berechneten i-Werten unzweifelhaft vorhanden ist, daß andererseits aber auch unzweifelhaft Abweichungen vorliegen. Diese Abweichungen werden im allgemeinen besonders groß, wenn eins der Ionen oder beide mehrbasisch sind; ebenso steigen die Abweichungen im allgemeinen mit der Konzentration.

Als Ursachen für diese Abweichungen können folgende in Betracht kommen:

1. Die $i_{Leitf.}$-Werte sind aus Bestimmungen bei 18^0 bezw. 25^0 berechnet, während $i_{gefr.}$ sich auf Temperaturen in der Nähe von 0^0 bezieht. Dieser Umstand kann indes nur bei einigen Säuren (Phosphorsäure, phosphorige Säure[1]) eine Rolle spielen, da bei den meisten Elektrolyten der Wert von $i_{Leitf.}$ sich nur sehr wenig mit der Temperatur ändert.[2]

2. Die VAN'T HOFFschen Gesetze des osmotischen Druckes gelten nur angenähert. Da bereits bei Gasen deutliche Abweichungen von idealen Grenzgesetzen vorliegen, so sind ähnliche Abweichungen auch bei gelösten Stoffen, insbesondere in größeren Konzentrationen, wahrscheinlich. Speziell bei Elektrolytlösungen können wegen des Auftretens elektrostatischer Kraftfelder besonders große Abweichungen eintreten. Durch diese Umstände würden die aus den Gefrierpunkten berechneten i-Werte eine andere Bedeutung erhalten, als ihnen beigelegt wird.

3. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen können von Konzentration abhängig sein. Durch diesen Umstand würde die Berechnung des Dissoziationsgrades aus dem Verhältnis λ_v/λ_∞ fehlerhaft werden.

4. Es ist möglich und in vielen Fällen sogar äußerst wahrscheinlich, daß neben den von ARRHENIUS zunächst angenommenen drei Stoffen (undissoziiertes Salz, Anion, Kation) noch andere Stoffe in der Auflösung eines Elektrolyten in Wasser vorhanden sind. Durch diesen Umstand würden natürlich sowohl die Gefrierpunktsbestimmungen, wie die Leitfähigkeitsbestimmungen zu fehlerhaften bezw. unsicheren Werten von i führen.

Als Reaktionen, die zu derartigen neuen Stoffen führen können, seien folgende genannt:

a) Hydrolyse. Salze sehr schwacher Säuren bezw. sehr schwacher Basen reagieren bis zu einem merklichen Grade mit Wasser unter Bildung freier OH- bezw. H-Ionen (s. w. u.). Wegen der großen Wanderungsgeschwindigkeit dieser beiden Ionen ist die Leitfähigkeit hydrolysierter Salzlösungen größer, als sie ohne Hydrolyse wäre. Hierdurch wird in erster Linie die Bestimmung des Dissoziationsgrades aus Leitfähigkeitsmessungen unsicher bezw. fehlerhaft.

b) Hydratation. Obgleich zurzeit kein direkter experimenteller Nachweis für die Existenz von Hydraten in wässerigen Lösungen vorhanden ist[3], so werden dieselben doch von zahlreichen Forschern aus Analogie- bezw. Kontinuitätsgründen angenommen. Die Bildung der Hydrate kann sowohl beim elektrisch neutralen Anteil des Elektrolytes wie auch bei den Ionen eintreten. Nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichtes wäre anzunehmen, daß die relative Menge der nichthydratisierten und hydratisierten Stoffe von der Konzentration ziemlich un-

[1] Vgl. p. 428. — [2] Vgl. insbesondere H. C. JONES und J. M. DOUGLAS, Amer. chem. Journ. **26**. 428.; R. W. WOOD, Ztschr. f. phys. Chem. **18**. 521. 1895. — [3] Vgl. hierzu W. NERNST, H. LOTMAR, C. GARRARD und L. OPPERMANN, Gött. Nachr. **1900**. 68 u. flg.

abhängig ist[1], sofern nicht außerdem eine Polymerisation eintritt. Eine etwaige Hydratbildung würde deshalb im allgemeinen weder die Bestimmung der Dissoziation aus Leitfähigkeitsmessungen, noch die aus Gefrierpunkten stark beeinflussen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß die Menge des gebundenen Wassers klein ist neben der Menge des freien Wassers. Ebensowenig kann eine Umwandlung der beteiligten Stoffe in Isomere (ohne Änderung des Molekulargewichts) die Ursache der Abweichungen sein.

c) Stufenweise Dissoziation, Komplexbildung, Polymerisation. Bei zahlreichen polyvalenten Elektrolyten kann neben der Spaltung in die einfachsten Bestandteile auch eine stufenweise Dissoziation eintreten. So z. B. könnte $MgCl_2$ außer in Mg^{++} und $2\,Cl^-$ auch in Mg^+Cl und Cl^- zerfallen. Derartige Spaltungen sind in vielen Fällen aus verschiedenen Gründen sehr wahrscheinlich. Insbesondere bei schwachen, vielbasischen Säuren ist es sicher, daß zunächst nur ein einziges Wasserstoffion abgespalten wird. Ebenso sicher ist die stufenweise Dissoziation bei den Haloiden des Zinks, Kadmiums, Kupfers und zweiwertigen Quecksilbers. Auch bei Elektrolyten aus gleichwertigen Ionen sind derartige abnorme Dissoziationen denkbar, indes muß dann eine Polymerisation (Komplexbildung) angenommen werden. Bei Magnesiumsulfat $MgSO_4$ ist es z. B. wahrscheinlich, daß neben der Dissoziation in $\overset{++}{Mg}$ und $\overset{=}{SO_4}$ auch eine in $Mg(\overset{=}{SO_4})_2$ bezw. $SO_4\overset{++}{Mg_2}$ stattfindet. Sichergestellt ist eine derartige Komplexbildung und abnorme Dissoziation bei Kadmiumjodid: aus den Überführungsmessungen von Hittorf geht unzweifelhaft hervor, daß sich in den Lösungen dieses Salzes auch kadmiumjodwasserstoffsaures Kadmium mit den Ionen $\overset{=}{CdJ_4}$ und $\overset{++}{Cd}$ vorfindet. Auch bei Elektrolyten aus einwertigen Ionen können Komplexe (Polymerisation) auftreten; so ist z. B. in nicht zu verdünnten Lösungen von Merkuronitrat nach Ogg das Quecksilber vorwiegend in Gestalt eines zweiwertigen $\overset{++}{Hg_2}$-Ions vorhanden.

Derartige Komplexbildungen und abnorme Dissoziationen können natürlich die Berechnung des Dissoziationsgrades sowohl aus den Leitfähigkeitsmessungen wie aus den Gefrierpunkten stark beeinflussen.

Näheres über die unter 2, 3 und 4 erwähnten Möglichkeiten siehe in den folgenden Abhandlungen:

W. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 280. 1888. — Sv. Arrhenius, ibid. **11.** 391. 1893; **31.** 197. 1899; **36.** 28. 1901; **37.** 315. 1901 und W. Nernst, Wied. Ann. **53.** 57. 1894; Ztschr. f. phys. Chem. **36.** 396; **38.** 487. 1901. — H. Jahn, ibid. **27.** 354. 1898; **33.** 545: **35.** 1. 1900; **36.** 453; **37.** 490; **38.** 125. 1901: **41.** 257. 1902. — G. Bredig, ibid. **4.** 444. 1889. — J. D. van der Waals, ibid. **8.** 188. 215. 1891. A. A. Noyes, ibid. **5.** 53. 1890; **9.** 603. 1892; **12.** 162. 1893; **16.** 125. 1895; **26.** 699 1898; **28.** 220. 1899. — H. J. S Sand, ibid. **36.** 499. 1901. — R. A. Lehfeld, ibid. **37.** 308. 1901. — G. N. Lewis, ibid. **32.** 366; **35.** 343. 1900; **38.** 205. 1902. — J. J. van Laar, ibid. **10.** 242. 1892; **15.** 457. 1894; **18.** 245. 1895; **19.** 318. 1896; **24.** 608. 1897; **27.** 181. 1898; **36.** 216. 1901; Arch. Mus. Teylcr (2) **8.** 299. 1903. — J. Traube, Wied. Ann. **62.** 504. 1897; Chemiker Ztg. **1902.** 1071. — O. Sackur, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 129. 1901; **39.** 364. 1902; Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 471. 784; **8.** 940. 1902. — H. v. Steinwehr, ibid. **7.** 685. — E. Cohen, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 145. 1899. — F. Barmwater, ibid. **28.** 115. 1899. — C. Dieterici, ibid. **29.** 139. — H. v. Euler, ibid. **29.** 603. — F. Rothmund u. C. Drucker, ibid. **46.** 827. 1903. — F. Dolezalek, Verh. deutsch. physik. Gesellsch. **5.** 90. 1903. — Y. Osaka, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 560. 1902. — C. Goebel, ibid. **42.** 59. 1902. — M. Planck, ibid. **42.** 584. 1902; Drudes Ann. **10.** 436. 1903. — M. Cantor, ibid. **10.** 205. 1902. — J. Poynting, Phil. Mag. **42.** 289. 1896; vgl. auch die Diskussion zwischen W. C. D. Wetham, S. U. Pickering, Lord Kelvin, J. W. Gibbs, Lord Rayleigh, Larmore, Nature **55.** 1897.

Speziell über Hydrat- und Komplexbildung, sowie abnorme Dissoziationen siehe unter anderen bei: W. Hittorf, Pogg. Ann. **106.** 385. 546. 1859. — J. Trötzch, Wied. Ann.

---

[1] W. Nernst, Theoret. Chem. 2. Aufl. p. 430. 1898.

41. 259. 1894. — R. Holland, Wied. Ann. **50.** 349. 1893. — S. Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 500. 1888; **7.** 396. 1891. — J. Setschenoff, daselbst **4.** 117. 1889. — G. Tammann, daselbst **6.** 121. 1890. — G. Ciamician, daselbst **6.** 403. 1890. — S. U. Pickering, daselbst **7.** 378. 414. 1891. — J. van der Waals, daselbst **8.** 215. 1890. — A. Noyes, daselbst **9.** 618. 1892; **36.** 63. 1901. — J. van Laar, daselbst **10.** 242. 1892; **31.** 1. 1899. — G. Bredig, daselbst **13.** 191. 1894. — J. Brühl, daselbst **18.** 514. 1896; **27.** 321. 1898; **30.** 1. 1899. — A. Ogg, daselbst **22.** 536. 1897. — H. Euler, Wied. Ann. **64.** 273. 1897. — A. Hantzsch u. Sebaldt, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 258. 1899. — V. Rothmund, daselbst **33.** 401. 1900. — F. Kohlrausch, daselbst **33.** 257. 1900. — W. Biltz, daselbst **40.** 214. 1902. — H. Steele, daselbst **40.** 722. 1902. — P. Walden u. M. Centnerszwer, daselbst **39.** 513. 1901. — J. Traube, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **23.** 3519. 3582. 1890; **25.** 2989. 1892; Ztschr. anorgan. Chem. **8.** 323. 1895. — A. Werner, daselbst **3.** 267. 1892; **15.** 1. 1897. — R. Abegg und G. Bodländer, daselbst **20.** 453. 1899. — A. Wiesler, daselbst **24.** 385. 1900; **28.** 177. 1901. — H. Fernau, daselbst **17.** 327. 1898. — E. Abel, daselbst **26.** 414. 1901. — F. Donnan, H. Basset u. J. Fox, Journ. Chem. Soc. **81.** 944. 1902. — R. Abegg, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 48. 353. 1899. — R. Abegg u. Cl. Immerwahr, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 142. 1900. — H. Morse, daselbst **41.** 709. 1902. — C. Winkelblech, daselbst **36.** 587. 1901. — R. J. Meyer, Ztschr. f. anorg. Chem. **24.** 321. 1900. — C. L. v. Ende, daselbst **26.** 129. 1901. — F. Kohlrausch, Ber. d. preuß. Akad. d. Wissensch. **1902.** 572. — W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II (1) 801. — W. Nernst, Theoretische Chemie (2. Aufl. 1898) 32. 105. 109. 240. 262. 366. 429. 445. — J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische u. physikalische Chemie **1.** 218. 221.

5. Endlich ist es durchaus wahrscheinlich, daß ein großer Teil der Abweichungen auf rein experimentelle Unsicherheiten zu schieben ist. Insbesondere die Methode der Gefrierpunktserniedrigung gibt nur beim Innehalten ganz bestimmter Vorsichtsmaßregeln genaue Resultate.[1] Auch bei Leitfähigkeitsmessungen ist eine hohe Genauigkeit (absoluter Fehler kleiner als 1% des Resultats) selbst bei normalen Elektrolyten nur schwierig zu erreichen.[2] So z. B. ist zurzeit der Wert von λ_∞ bei Säuren und Basen kaum genauer als auf etwa $\pm 2\%$ bekannt.

Im folgenden ist eine Zusammenstellung von einigen nach beiden Methoden berechneten Dissoziationsgraden gegeben. Es sind nur die zurzeit zuverlässigsten Gefrierpunktsbestimmungen an möglichst normalen Elektrolyten angeführt, nach Möglichkeit aber jedesmal mehrere unabhängige Versuchsreihen verschiedener Forscher.[3]

1. KCl.

c in Mol./Liter	$100 \times \gamma$ aus Gefrierp. Abegg[4]	Loomis[5]	$100 \times \gamma$ aus Leitfähigkeit Kohlrausch u. Maltby[6] bei 18°	Wood[7] bei 0°	Wetham[8] bei 0°	Jones u. Douglas[9] bei 0°
0,0049	100	—	97	96	98	97
97	96	—	94	95	96	95
0,0100	—	94,6	94	95	96	95
118	97	—	94	94	96	94
145	96	—	93	94	95	94
193	91	—	92	92	94	93
200	—	91,5	92	92	94	93

[1] Vgl. Literaturzusammenstellung bei F. Raoult, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 617. 1898; ferner H. Hausrath, Drudes Ann. **9.** 522. 1902. — [2] Über Fehlerquellen bei Leitfähigkeitsbestimmungen vgl. F. Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte l. c. und insbesondere F. Kohlrausch u. M. Maltby, Wissensch. Abhandl. d. Physikalisch-Technischen Reichsanstalt III, p. 155. — [3] Eine ähnliche Zusammenstellung siehe bei J. G. Mac Gregor, Trans. Nov. Scot. Inst. **10.** 211. 1900. — [4] R. Abegg, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 20. 1896. — [5] E. H. Loomis, Wied. Ann. **51.** 500. 1894. — [6] F. Kohlrausch und M. Maltby, Wiss. Abhandl. d. Physikalisch-Technischen Reichsanstalt III, 151. — [7] R. W. Wood, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 521. 1895. — [8] W. C. D. Wetham, ibid. **33.** 344. 1900. — [9] H. C. Jones u. J. M. Douglas, Amer. chem. Journ. **26.** 428. 1898.

(Fortsetzung.)

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. ABEGG[1]	LOOMIS[2]	100 × γ aus Leitfähigkeit KOHLRAUSCH u. MALTBY[3] bei 18°	WOOD[4] bei 0°	WETHAM[5] bei 0°	JONES u. DOUGLAS[6] bei 0°
237	90	—	92	92	94	92
240	89	—	92	92	94	92
286	90	—	91	91	94	92
300	—	90,0	91	91	93	92
350	—	90,9	91	90	93	91
354	89	—	90	90	92	91
469	88	—	90	89	92	90
500	—	89,0	89	89	—	90
583	87	—	89	89	—	89
697	85	—	88	88	—	88
0,100	—	86,2	86	86	—	86
200	—	84,0	83	84	—	83
400	—	80,2	80	81	—	80

2. NaCl.

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. HAUSRATH[7]	ABEGG[8]	LOOMIS[9]	100 × γ aus Leitfähigkeit WOOD[10] bei 0°	KOHLRAUSCH und MALTBY[11] bei 18°
0,00139	92	—	—	97	98
179	93	—	—	96	97
213	97	—	—	96	97
216	94	—	—	96	97
241	—	111	—	96	97
333	94	—	—	95	96
347	95	—	—	95	96
375	92	—	—	94	96
464	95	—	—	94	95
472	93	—	—	94	95
478	—	111	—	94	95
610	93	—	—	93	95
624	95	—	—	93	95
695	98	—	—	93	94
714	—	108	—	93	94
745	96	—	—	93	94
879	95	—	—	92	93
913	96	—	—	92	93
948	—	106	—	92	93
0,0100	—	—	99	92	93
118	—	100	—	91	92
122	95	—	—	91	92
141	—	98	—	91	92
186	94	—	—	90	91
200	—	—	94	90	91
221	—	92	—	89	91
250	93	—	—	89	90
300	—	—	92	88	90
400	—	—	91	87	89
439	—	93	—	87	88
500	—	—	91	86	88
600	—	—	91	86	87
653	—	92	—	85	86

[1 bis 6] vgl. Anm. 4—9, p. 408. — [7] H. HAUSRATH, DRUDES Ann. **9.** 522. 1902. — [8] R. ABEGG, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 207. 1896. — [9] E. LOOMIS, WIED. Ann. **51.** 500. 1894. — [10] R. W. WOOD, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 521. 1895. — [11] F. KOHLRAUSCH und M. MALTBY, Wiss. Abh. d. Physikalisch-Technischen Reichsanstalt III, p. 151.

(Fortsetzung.)

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. HAUSRATH [1]	ABEGG [2]	LOOMIS [3]	100 × γ aus Leitfähigkeit WOOD [4] bei 0°	KOHLRAUSCH und MALTBY [5] bei 18°
700	—	—	90	85	86
800	—	—	89	84	85
871	—	89	—	84	85
900	—	—	89	84	85
0,1000	—	—	88	83	84
1083	—	—	87	83	84
200	—	—	86	79	81

3. Weinsäure.

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. ABEGG [6]		LOOMIS [7]	100 × γ aus Leitfähigkeit OSTWALD [8] bei 25°
0,00516	36	32	—	35
0,0106	—	—	26	27
103	23	24	—	26
154	19	21	—	22
200	—	—	18	20
204	17	20	—	19
254	16	18	—	17
303	15	16	—	16
354	—	12	—	15
499	—	—	13	13
997	—	—	9	9

4. Trichloressigsäure.

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. WILDERMANN [9]	100 × γ aus Leitfähigkeit WOOD [10] bei 0° RIVALS [11] bei 16°
0,0052	99	98
0,0103	94	95
178	88	94
301	90	92
418	89	90
448	87	89

5. Dichloressigsäure.

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. HAUSRATH [12]	WILDERMANN [13]	100 × γ aus Leitfähigkeit OSTWALD [14] bei 25°	WOOD [15] bei 0°
0,000110	98	—	100	100
291	103	—	99	99
758	105	—	99	99

1 bis 5 vgl. Anm. 7—11, p. 409. — 6 R. ABEGG, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. 207. 1896. — 7 E. LOOMIS, WIED. Ann. **60**. 623. 1897. — 8 W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **3**. 371. 1889. — 9 M. WILDERMANN, ibid. **19**. 242. 1896. — 10 R. W. WOOD, ibid. **18**. 521. 1895. — 11 P. RIVALS, C. R. **125**. 574. 1897. — 12 H. HAUSRATH, DRUDES Ann. **9**. 522. 1902. — 13 M. WILDERMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **19**. 242. 1896. — 14 W. OSTWALD, ibid. **3**. 177. 1889 — 15 R. W. WOOD, ibid. **18**. 521. 1895.

(Fortsetzung.)

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. HAUSRATH[1]	100 × γ aus Gefrierp. WILDERMANN[2]	100 × γ aus Leitfähigkeit OSTWALD[3] bei 25°	100 × γ aus Leitfähigkeit WOOD[4] bei 0°
0,00154	103	—	98	98
260	—	97	96	97
347	101	—	94	96
518	—	90	91	94
810	95	—	88	91
0,01033	—	85	85	90
1545	—	77	81	86
1755	88	—	79	84
2048	—	71	77	82
2778	—	68	72	78

6. Phosphorsäure.

c in Mol./Liter	100 × γ aus Gefrierp. LOOMIS[5]	100 × γ aus Leitfähigkeit OSTWALD[6]
0,01	52	57
2	45	47
5	35	35
0,1	28	27
2	22	22

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, daß der mittlere Fehler jeder Methode von derselben Größenordnung ist, wie die Unterschiede der nach beiden Methoden gewonnenen Zahlen.

Das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz. Auf Grund der Theorien von ARRHENIUS und VAN'T HOFF konnte OSTWALD[7] alsbald ein Gesetz für die Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung ableiten, welches sich in zahlreichen Fällen speziell bei schwach dissoziierten binären Elektrolyten als gültig erwiesen hat.

Wenn die Ionen wie selbständige Stoffe einen eigenen osmotischen Druck ausüben, so muß ihr Gleichgewicht mit dem undissoziierten Elektrolyten denselben Gesetzen gehorchen, wie andere chemische Gleichgewichte in verdünnten Lösungen oder im gasförmigen Zustand. Für derartige Gleichgewichte gilt eine Beziehung — das sogen. „Massenwirkungsgesetz", das 1867 von GULDBERG und WAAGE abgeleitet wurde und das nach VAN'T HOFF eine Konsequenz seiner Theorie des osmotischen Druckes ist.

Wenn ein Stoff A in n-Moleküle des Stoffes B und m-Moleküle des Stoffes D zerfällt und mit seinen Zerfallprodukten im Gleichgewicht steht, so daß das Gleichgewicht durch das Symbol $A \rightleftarrows nB + mD$ ausgedrückt werden kann, so muß nach GULDBERG-WAAGE-VAN'T HOFF zwischen den Konzentrationen der drei Stoffe A, B und D (C_A, C_B, C_D) die Gleichung bestehen $KC_A = (C_B)^n \times (C_D)^m$, wo K ein Proportionalitätsfaktor ist (die sogen. Gleichgewichts- oder Dissoziationskonstante), der nur von der Temperatur, dem Lösungsmittel und der Natur der im Gleichgewicht stehenden Stoffe, nicht aber von der Konzentration abhängt.

Diese Gleichung übertrug OSTWALD auf das Gleichgewicht zwischen dem undissoziierten Anteil und den Ionen eines binär zerfallenden Elektrolyten.

[1 bis 4] vgl. Anm. 12 bis 15, p. 410. — [5] E. H. LOOMIS, WIED. Ann. 60. 523. 1897. — [6] W. OSTWALD, Journ. prakt. Chem. 32. 300. 1885. — [7] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 36. 1888. M. PLANK, WIED. Ann. 34. 147. 1888.

Wenn die Konzentration des undissoziierten Anteils mit C_u, die des Kations bezw. Anions mit $\overset{+}{C}_i$ bezw. $\overset{-}{C}_i$ bezeichnet wird, so muß $K C_u = \overset{+}{C}_i \times \overset{-}{C}_i$ sein. Wenn nur der eine Elektrolyt in der Lösung ist, so ist $\overset{+}{C}_i = \overset{-}{C}_i$ und die Gleichung nimmt die Gestalt $K C_u = C_i^2$ an.

Ist ein Mol eines binären Elektrolyten in v Litern Lösung enthalten (entsprechend der Gesamtkonzentration von c Mol pro Liter) und ist der Dissoziationsgrad bei dieser Verdünnung $= \gamma$, so ist die Konzentration jedes Ions $c_i = c\gamma = \gamma/v$, die des undissoziierten Anteils $c_u = (1-\gamma)c = \frac{1-\gamma}{v}$. Die Gleichgewichtsgleichung nimmt daher die Gestalt an

$$\frac{\gamma^2}{1-\gamma} = \frac{K}{c} = Kv \quad .$$

Diese Gleichung drückt die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades von der Gesamtkonzentration eines binären Elektrolyten aus und gestattet auch eine anschauliche Bedeutung der Dissoziationskonstante K zu ermitteln. Setzt man nämlich $c = K$, so wird $\gamma = 0{,}618$; oder setzt man $\gamma = 0{,}5$, so wird $K = \frac{1}{2}c$, in Worten: Die Dissoziationskonstante ist diejenige Konzentration, bei welcher der Dissoziationsgrad 0,618 beträgt, oder auch: Die Dissoziationskonstante ist die Hälfte derjenigen Konzentration, bei welcher der Dissoziationsgrad 50% beträgt. Je größer also K ist, um so stärker ist ceteris paribus der Elektrolyt dissoziiert. Wird γ als Funktion der Leitfähigkeit ausgedrückt: $\gamma = \lambda_v/\lambda_\infty$, so erhält man

$$\frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)} = \frac{K}{c} = Kv \quad .$$

Wenn die Dissoziation gering ist, also γ neben 1 bezw. λ_v neben λ_∞ vernachlässigt werden kann, gehen die beiden Formeln in die angenähert geltenden über:

$$\gamma^2 = \frac{K}{c} = \varkappa v \quad \text{bezw.} \quad \frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty^2} = \frac{K}{c} = Kv \quad .$$

Diese Gleichungen wurden von OSTWALD und zahlreichen anderen Beobachtern bei vielen schwach dissoziierten Elektrolyten, insbesondere organischen Säuren und Basen, als gültig erwiesen. Als Beispiel sei eine Versuchsreihe von OSTWALD mit Essigsäure bei 25° angeführt. Die erste Spalte v enthält die Anzahl Liter, in denen ein Mol Essigsäure ($CH_3.COOH$) gelöst ist; die zweite die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten in reziproken Ohm; die dritte den Dissoziationsgrad γ, die letzte die Konstante K der obigen Gleichgewichtsgleichung. Der Wert von λ_∞ ist $= 389$ angenommen. Über dessen Bestimmung siehe p. 395 und 396.

Essigsäure bei 25°.

v	λ_v	γ	$K = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v}$	$K = \frac{\gamma^2}{v}$
8	4,63	0,0119	0,0000179	0,000018
16	6,50	0,0167	177	17
32	9,2	0,0236	179	17
64	12,9	0,0332	178	17
128	18,1	0,0465	177	17
256	25,4	0,0653	178	17
512	35,4	0,0910	178	16
1024	49,0	0,1260	177	15
∞	389	1	Mittel 0,0000178	

Auch bei schwach dissoziierten ternären (und noch komplizierteren) Elektrolyten, speziell zweibasischen Säuren, hat die Verdünnungsformel Gültigkeit. OSTWALD schließt daraus, daß bei solchen Säuren zunächst fast ausschließlich ein Wasserstoffion sich abspaltet und daß die Dissoziation des zweiten H-Ions erst bei sehr großen Verdünnungen merkbar wird; Bernsteinsäure $\begin{pmatrix} CH_2.COOH \\ | \\ CH_2.COOH \end{pmatrix}$ z. B. ionisiert sich bis in hohe Verdünnungen nur nach dem Schema $(CH_2.COOH)_2 = \begin{matrix} CH_2.COO^- \\ | \\ CH_2.COOH \end{matrix} + \overset{+}{H}$.

Bernsteinsäure bei 25° (OSTWALD).

v	λ_v	γ	K
16	12,2	0,032	0,000066
32	17,1	0,045	66
64	23,9	0,063	67
128	33,3	0,088	66
256	46,4	0,122	67
512	63,4	0,167	66
1024	87,0	0,229	67
2048	116,7	0,308	67
∞	379		

Bei stärkeren zweibasischen Säuren, z. B. der Weinsäure, macht sich dagegen bereits in meßbaren Verdünnungen die Abspaltung des zweiten Wasserstoffions bemerkbar, was aus dem Anwachsen der „Konstante" ersichtlich ist.

Weinsäure bei 25° (OSTWALD).

v	λ_v	γ	K
16	44,3	0,117	0,097
32	61,4	0,162	98
64	83,9	0,221	98
128	113,2	0,298	99
256	150,8	0,398	103
512	196,7	0,519	107
1024	251,6	0,664	128
2048	310,3	0,818	180
∞	379		

Daß die Leichtigkeit, mit der das zweite Wasserstoffion abgespalten wird, nicht ausschließlich von der Abspaltung des ersten Wasserstoffions abhängt, zeigt unter andern die Äthylmalonsäure, welche noch stärker als Weinsäure ist, trotzdem aber bis $v = 1024$ sich wie eine einbasische Säure verhält.

Äthylmalonsäure bei 25° (WALDEN).

v	λ_v	γ	K
32	69,6	0,184	0,129
64	94,2	0,249	0,129
128	125,7	0,332	0,129
256	162,7	0,430	0,127
512	205	0,543	0,126
1024	252	0,664	0,128
∞	378		

Da der Dissoziationsgrad der Elektrolyte ceteris paribus um so größer ist, je größer die Dissoziationskonstante ist, so ist diese letztere für die Kenntnis des chemischen Verhaltens von großer Wichtigkeit. Näheres darüber im Abschnitt „Leitfähigkeit und chemische Eigenschaften".

Wenn die verschiedenen möglichen Dissoziationen bei zwei- und mehrbasischen Säuren in angenähert gleichem Betrage erfolgen, so werden die Gleichgewichtsbeziehungen viel verwickelter und ergeben keine einfachen Konsequenzen für die Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung.

Ebenso versagt das OSTWALDsche Gesetz bei binären Elektrolyten, die aus zwei zweiwertigen Ionen bestehen (z. B. $CuSO_4$), endlich aber auch bei Elektrolyten aus zwei einwertigen Ionen bestehen, sofern diese Elektrolyte stark dissoziiert sind.

Als Beispiel für Größenordnung der Abweichung mag Chlorkalium gewählt werden. Da eine geringe Unsicherheit im Werte von λ_∞ sehr großen Einfluß auf K hat, so wird die Prüfung zweckmäßig in folgender Gestalt ausgeführt[1]: Wenn in der Formel

$$\frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty(\lambda_\infty - \lambda_v)\,v} = K$$

λ_v seinen Grenzwert λ_∞ fast erreicht hat, und sich bei weiterer Verdünnung nicht wesentlich ändert, so kann man λ_v in erster Annäherung konstant $= \lambda_\infty$ annehmen. Da ferner die Verdünnung v reziprok der Konzentration c ist, so erhalten wir $\lambda_\infty - \lambda_v = \text{const.} \times c$. Um λ_∞ zu eliminieren, bilden wir Differenzen aus je zwei benachbarten Beobachtungen und erhalten $\frac{\Delta \lambda_v}{\Delta c} = \text{const.}$

Chlorkalium bei 18° (KOHLRAUSCH u. MALTBY).

$c \left(\frac{\text{Mole}}{\text{Liter}}\right)$	λ	$\frac{\Delta\lambda}{\Delta c}$
0,0001	129,07	
		3000
0,0002	128,77	
		2200
0,0005	128,11	
		1540
0,001	127,34	
		1030
0,002	126,31	
		633
0,005	124,41	
		396
0,01	122,43	

Die Ursache der Abweichung ist sowohl darin zu suchen, daß λ_v/λ_∞ kein genaues Maß für den Dissoziationsgrad ist, als auch darin, daß die VAN'T HOFFschen Gesetze für stark dissoziierte Elektrolyte nicht streng gültig sind. Näheres hierüber in der p. 407 und 408 angeführten Literatur.

Gleichgewicht mehrerer Elektrolyte. Dissoziationswärme des Wassers. Auf Grund seiner Auffassung der Elektrolyte und auf Grund der von OSTWALD nachgewiesenen Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf elektrolytische Gleichgewichte untersuchte ARRHENIUS[2] rechnerisch und experimentell die gegenseitige Dissoziationsbeeinflussung mehrerer gleichzeitig vorhandener Elektrolyte.

Die Rechnung ergab für binäre Elektrolyte, daß, sofern das Massenwirkungsgesetz gültig ist und die Dissoziationskonstanten aller ursprünglichen und neu entstandenen Elektrolyten bekannt sind, die Konzentration aller Bestandteile (der Ionen und undissoziierten Elektrolyte) eindeutig bestimmt und berechenbar ist. Indes sind schon beim Zusammenbringen von vier verschiedenen Ionen die rechnerischen Schwierigkeiten bedeutend. Einzelne besonders einfache Fälle sollen hier nur angeführt werden:

---

[1] W. OSTWALD, Lehrb. Allg. Chem. II. (1) p. 694. — [2] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 284. 1888; 5. 1. 1890; 11. 391. 1893; 13. 407. 1894; 31. 197. 1899; ferner W. NERNST, ibid. 4. 372. 1889. NOYES u. ABBOT, ibid. 16. 125. 1895. BANCROFT. Journ. of phys. chem. 4. 274. 1900. Y. OSAKA, Ztschr. f. phys. Chem. 36. 539. 1901.

1. Wenn die ursprünglichen und die beim Vermengen neu entstandenen Elektrolyte sehr stark dissoziiert sind, so tritt keine wesentliche Dissoziationsbeeinflussung ein, können dagegen Elektrolyte mit sehr geringer Dissoziation entstehen, so werden sich diese vorzugsweise bilden.

2. Wird zu einem schwach dissoziierten Elektrolyten, z. B. Essigsäure $(CH_3.\overset{-}{COO} + \overset{+}{H})$ ein stark dissoziierter Elektrolyt mit einem gemeinsamen Ion, z. B. Natriumacetat $(CH_3.\overset{-}{COO} + \overset{+}{Na})$ zugefügt, so ist die Konzentration des anderen Ions $(\overset{+}{H})$ umgekehrt proportional der Konzentration des Zusatzes.[1] (Näheres hierüber im Kapitel über Leitfähigkeit von Elektrolytgemengen.)

Eine in vielen Hinsichten besondere Stellung nimmt Wasser ein, da dasselbe zugleich Lösungsmittel ist. Wie aus der außerordentlich geringen Leitfähigkeit des reinen Wassers (siehe p. 443) hervorgeht, ist dessen Dissoziation sehr klein. Die Ionen des Wassers können entweder $\overset{--}{O} + 2\overset{+}{H}$ oder $\overset{-}{OH} + \overset{+}{H}$ sein. Nach Analogie dessen, was p. 413 über die stufenweise Dissoziation schwacher zweibasischer Säuren gesagt ist, ist anzunehmen, daß vorwiegend die Dissoziation nach dem Schema $OH_2 = \overset{-}{OH} + \overset{+}{H}$ stattfinden wird. Die geringe Leitfähigkeit bezw. geringe Dissoziation des Wassers ist ein Ausdruck dafür, daß die Ionen $\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{H}$ in merklicher Konzentration nebeneinander nicht bestehen können, sondern zu undissoziiertem Wasser zusammentreten müssen.

Bringt man daher eine verdünnte Lösung einer starken Base, z. B. NaOH, die fast vollkommen in ihre Ionen $(\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{OH})$ dissoziiert ist, mit einer verdünnten Lösung einer starken Säure, z. B. HCl, die ebenfalls fast ausschließlich aus den freien Ionen $(\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{Cl})$ besteht, so wird der einzige chemische Vorgang in der Bildung von undissoziiertem Wasser aus den Ionen $\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{H}$ bestehen, da das entstehende Neutralsalz (NaCl) sehr stark dissoziiert ist, so daß die Ionen $\overset{-}{Na}$ und $\overset{+}{Cl}$ überhaupt nicht an der Reaktion teilnehmen.

Hieraus erklärt sich, daß die Wärmetönung bei der Neutralisation einer starken dissoziierten Säure mit einer stark dissoziierten Base unter Bildung eines stark dissoziierten Salzes unabhängig von der Natur der Base und Säure ist (ARRHENIUS).

Neutralisationswärme von einem Äquivalent Base mit einem Äquivalent Säure in Grammkalorien.

NaOH	+ HCl	13 700	$\frac{1}{2}$ Ba(OH)$_2$	+ HCl	13 900
„	+ HBr	13 700	„	+ HClO$_3$	13 900
„	+ HJ	13 700	„	+ $\frac{1}{2}$ H$_2$PtCl$_6$	13 900
„	+ HNO$_3$	13 700			
„	+ HClO$_3$	13 900	LiOH	+ HCl	13 800
„	+ HBrO$_3$	13 900	KOH	+ „	13 700
„	+ HJO$_3$	13 800	$\frac{1}{2}$ Sr(OH)$_2$	+ „	13 800
„	+ $\frac{1}{2}$ H$_2$PtCl$_6$	13 700	N(CH$_3$)$_4$OH	+ „	13 700

Dieser Wert 13 800 cal. ist mit umgekehrtem Vorzeichen gleich der Dissoziationswärme des Wassers in die Ionen $\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{H}$ (ARRHENIUS).

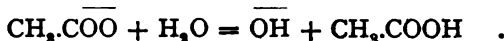
[1] Ein anderer dem obigen analoger Satz wurde von VAN'T HOFF und NERNST aufgestellt und später wiederholt experimentell bestätigt: Die Löslichkeit eines schwer löslichen, stark dissoziierten (binären) Elektrolyten, z. B. Silberbromat, wird durch Zusätze eines Elektrolyten mit einem gemeinsamem Ion (z. B. Silbernitrat oder Natriumbromat) proportional der Konzentration dieses Zusatzes erniedrigt.

Wenn die Base oder die Säure nicht vollständig dissoziiert sind, so können bedeutende Abweichungen auftreten, da zu der Bildungswärme des Wassers aus $\overset{-}{OH}$ und $\overset{+}{H}$ noch die (positive oder negative) Wärmetönung der Dissoziation der schwachen Säure bezw. Base hinzukommt.

$NaOH + HF$	16 300 cal.	$HCl + NH_3$	12 200 cal.
„ $+ H_4C_2O_2$	13 400 „	„ $+ NH_2CH_3$	13 100 „
„ $+ ClH_3C_2O_2$	14 300 „	„ $+ NH(CH_3)_2$	11 800 „
„ $+ Cl_2H_2C_2O_2$	14 800 „	„ $+ N(CH_3)_3$	8 700 „
„ $+ HPO_3$	14 300 „		

Dissoziation des Wassers, Hydrolyse. Wenn Wasser, wie andere schwach dissoziierte Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz gehorcht, so muß $C_{\overset{+}{H}} \times C_{\overset{-}{OH}} = KC_{H_2O}$ sein. Da die Konzentration des undissoziierten Wassers praktisch konstant angenommen werden kann, so vereinfacht sich die Gleichung in $C_{\overset{+}{H}} \times C_{\overset{-}{OH}} = K_W$. In reinem Wasser oder in der Lösung eines vollkommen neutralen Salzes ist $C_{\overset{+}{H}} = C_{\overset{-}{OH}} = \sqrt{K_W}$. Der Wert von K_W ist nach verschiedenen vollkommen unabhängigen Methoden übereinstimmend gefunden worden. Hier sollen nur zwei näher besprochen werden, nämlich die Bestimmung aus der Hydrolyse[1] und die aus der Leitfähigkeit reinen Wassers.[2]

Wenn ein weitgehend dissoziiertes Salz einer starken Base und einer sehr schwachen Säure, z. B. Natriumacetat in Wasser, gelöst wird, so kann, wegen des großen Bestrebens des Acetanions, undissoziierte Essigsäure zu bilden, bis zu einem gewissen Betrage eine Reaktion des Acetanions mit Wasser eintreten



$$CH_3.\overline{COO} + H_2O = \overline{OH} + CH_3.COOH \quad .$$

Die Lösung wird schwach alkalisch (basische Hydrolyse), wobei die Konzentration des entstandenen OH-Ions gleich der der undissoziierten Säure ist. SHIELDS[3] bestimmte (durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern) die Konzentration des OH-Ions in einer 0,1 normalen Natriumacetatlösung zu $0{,}00008\ \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$. Ebenso groß ist die Konzentration der undissoziierten Essigsäure. Da (vgl. p. 412) für das Gleichgewicht zwischen undissoziierter Essigsäure und ihren Ionen die Gleichung $\frac{C_{CH_3.\overline{COO}} \times C_{\overset{+}{H}}}{C_{CH_3.COOH}} = 0{,}000018$ gilt und da wegen der starken Dissoziation des Natriumacetats die Konzentration des Acetions in erster Annäherung gleich der des gesamten Natriumacetats, also $= 0{,}1$ gesetzt werden kann (die durch Hydrolyse verbrauchte Menge beträgt nur 0,08 % des gesamten Acetats), so erhalten wir durch Einsetzen dieser Zahlenwerte in die Dissoziationsgleichung $\frac{0{,}1 \times C_{\overset{+}{H}}}{0{,}00008} = 0{,}000018$, woraus sich $C_{\overset{+}{H}} = 1{,}44 \times 10^{-8}\ \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ ergibt. Da $C_{\overset{-}{OH}} = 8 \times 10^{-5}$ ist, so ist $C_{\overset{-}{OH}} \times C_{\overset{+}{H}} = K_W = 1{,}35 \times 10^{-14}$. In reinem Wasser ist $C_{\overset{+}{H}} = C_{\overset{-}{OH}} = \sqrt{1{,}35 \times 10^{-14}} = 1{,}16 \times 10^{-7}\ \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$.

Dissoziation des Wassers aus Leitfähigkeitsmessungen. Durch Messung der Leitfähigkeit eines weitgehend gereinigten Wassers fanden KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER[4] — nach Anbringung einer Korrektion für die noch vorhandenen Verunreinigungen — die Konzentration des $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{OH}$-Ions in

[1] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 805. 1893.. — [2] F. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **53.** 209. 1894. — [3] SHIELDS, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 167. 1893. — [4] F. KOHLRAUSCH u. A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. **53.** 209. 1894.

reinem Wasser bei $26^0 = 1{,}1 \times 10^{-7}$. Die Übereinstimmung mit der mittels Hydrolysebestimmung gewonnenen Zahl ist in Anbetracht der vollkommen verschiedenen Grundlagen sehr gut und ein Beweis für die Richtigkeit der ARRHENIUSschen Annahmen.

Noch auf anderen Wegen wurden angenähert die gleichen Zahlen für $\sqrt{K_W}$ gefunden. WIJS[1] (Maximum der Verseifungsgeschwindigkeit von Ester durch reines Wasser); OSTWALD[2], ARRHENIUS[3], NERNST[4], LOEWENHERZ[5] (Elektromotorische Kraft der Säurealkalikette). BREDIG[6] (Hydrolyse der Anilinsalze).

Die Änderung der Dissoziation des Wassers mit der Temperatur wurde von ARRHENIUS[7] aus der Dissoziationswärme des Wassers (d. h. der negativen Neutralisationswärme starker Säuren mit starken Basen) vorausberechnet. Er benutzte hierzu die von VAN'T HOFF aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitete Formel für die Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts mit der Temperatur $\frac{d \ln K_w}{dT} = \frac{q}{RT^2}$. Im betrachteten Falle bedeuten hierin K_w das Produkt der Konzentrationen von H-Ion und OH-Ion, q die Reaktionswärme, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante. Die Reaktionswärme beim Zusammentritt von 1 Mol $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ion und 1 Mol $\overset{-}{\mathrm{OH}}$-Ion zu undissoziiertem Wasser beträgt nach p. 415 13800 cal. Die Gaskonstante hat, bezogen auf molekulare Mengen, den Wert $1{,}98 \frac{\text{cal.}}{\text{Grad C.}}$. Hieraus findet ARRHENIUS für Zimmertemperatur $\frac{d \ln K_w}{dT}$, d. h. die relativen Zunahmen der Wasserdissoziationskonstanten pro Celsiusgrad $= 0{,}058$ oder $= 5{,}8\,\%$. Diese Rechnung von ARRHENIUS wurde 1894 von KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER[8] über ein weites Temperaturintervall experimentell glänzend bestätigt. Aus Leitfähigkeitsmessungen an möglichst weitgehend gereinigtem Wasser bestimmten sie — nach Anbringung einer Korrektur für die noch vorhandenen Verunreinigungen — aus den Beweglichkeiten des H- bezw. OH-Ions und deren Temperaturkoeffizienten die Dissoziation bei verschiedenen Temperaturen. Andererseits berechneten sie aus der für 18^0 gefundenen Zahl mit Hilfe der ARRHENIUSschen Formel die Werte für andere Temperaturen. Um der Temperaturveränderlichkeit der Neutralisationswärme Rechnung zu tragen, benutzten sie die Interpolationsformel $q = \frac{4045000}{T}$, welche sich den Beobachtungen von J. THOMSEN gut anschließt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der experimentell gefundenen und berechneten Werte zusammengestellt.

$C_{\overset{+}{H}} = C_{\overset{-}{OH}} = \sqrt{K_W}$	0	2	10	18	26	34	42	50°	
gefunden	0,36	0,40	0,57	0,80	1,10	1,45	1,96	2,44	$\times 10^{-7}$ Mol/Liter
berechnet	0,35	0,39	0,56	(0,80)	1,09	1,47	1,93	2,44	„ „

Abhängigkeit der Hydrolyse von der Konzentration und Natur des Salzes. Die p. 416 ausgeführte Rechnung läßt sich ohne weiteres verallgemeinern. Es ergibt sich für die Hydrolyse stark dissoziierter Salze, bei denen entweder die Base oder die Säure sehr schwach ist, folgende Beziehung[9]

$$v \cdot \frac{1-x}{x^2} = \frac{K}{K_w} .$$

[1] WIJS, Ztschr. f. phys. Chem. 12. 514. 1893. — [2] W. OSTWALD, ibid. 11. 521. 1893. — [3] SV. ARRHENIUS, ibid. 11. 805. 1893. — [4] W. NERNST, ibid. 14. 155. 1894. — [5] LOEWENHERZ, ibid. 20. 283. 1896. — [6] G. BREDIG, ibid. 11. 829. 1893. — [7] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. 11. 805. 1893. — [8] F. KOHLRAUSCH und A. HEYDWEILLER, WIED. Ann. 53. 209. 1894; Ztschr. f. phys. Chem. 14. 317. 1894. — [9] Für Salze, bei denen sowohl die Base wie die Säure sehr schwach ist, ist der Grad der Hydrolyse unabhängig von der Verdünnung (SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. 5. 18. 1890).

Hierin bedeutet x den Bruchteil des hydrolytisch gespaltenen Salzes, v die Verdünnung, K die Dissoziationskonstante der schwachen Säure oder der schwachen Base, K_w das Konzentrationsprodukt $C_{\overset{+}{H}} \times C_{\overset{-}{OH}}$.

Wenn die Hydrolyse einigermaßen erheblich ist, läßt sich x aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmen. Da bei der Hydrolyse die sehr beweglichen Ionen $\overset{+}{H}$ bezw. $\overset{-}{OH}$ entstehen, so leitet ein hydrolysiertes Salz besser, als es ohne Hydrolyse leiten würde.[1] Bezeichnet man mit λ_v die Leitfähigkeit ohne Hydrolyse, mit $\lambda_{beob.}$ die beobachtete Leitfähigkeit, λ_∞ den Grenzwert der Leitfähigkeit der abgespaltenen starken Base oder Säure, mit x den Grad der Hydrolyse, so gilt die Beziehung

$$\lambda_{beob.} = (1 - x)\lambda_v + x\lambda_\infty, \text{ woraus } x = \frac{\lambda_{beob.} - \lambda_v}{\lambda_\infty - \lambda_v}.$$

Zur Bestimmung von λ_v wendet BREDIG[2] den Kunstgriff an, daß er die durch Hydrolyse entstehende schwache Säure bezw. Base zum Salze im Überschuß zusetzt. Hierdurch wird die Hydrolyse weitgehend zurückgedrängt, dagegen übt dieser Überschuß keinen Einfluß auf die Leitfähigkeit aus, da die an sich geringe Dissoziation der schwachen Säure bezw. Base durch die Gegenwart ihres Neutralsalzes praktisch vollkommen zurückgedrängt wird. Das für sich stark hydrolysierte Anilinchlorid z. B. leitet bei Gegenwart von überschüssigem freien Anilin so, als ob es nur elektrolytisch, nicht dagegen hydrolytisch gespalten wäre; ähnliches gilt z. B. für Natriumphenolat bei Gegenwart von Phenol.

Als Beispiel mag eine Messungsreihe von BREDIG an Orthotoluidinchlorid bei 25^0 mitgeteilt werden

v	$\lambda_{beob.}$	$\infty\lambda_{HCl}$	λ_v	x	$v\frac{1-x}{x^2} = \frac{K_{Anilin}}{K_w}$
32	105,5	410	96	$3{,}07 \times 10^{-2}$	33×10^3
64	113	410	99	4,60	29
128	122	410	102	6,52	28
256	132	410	104,5	9,09	28
512	145	410	106,5	12,5	29
1024	161	410	107,5	17,3	28
					Mittel 29×10^3

Da K_w aus anderweitigen Messungen bekannt ist, so liegt in der Bestimmung Hydrolyse bezw. der Konstante des hydrolytischen Gleichgewichts K_w/K die Möglichkeit vor, K_x die Dissoziationskonstante der schwachen Säure bezw. Base zu ermitteln. Bei sehr schwachen Säuren bezw. Basen ist dies der einzige Weg, da direkte Leitfähigkeitsmessungen in diesem Falle zu großen Fehlern unterworfen sind.[3]

Die Hydrolyse eines Salzes ist ceteris paribus um so stärker, je kleiner K ist. Bei den Salzen von einigen Basen bezw. Säuren fand HANTZSCH[4] scheinbare Abweichungen von diesem Gesetz: Die Salze waren viel weniger hydrolysiert als nach der Stärke der schwachen Säure bezw. Base zu erwarten wäre. Er schloß daraus, daß in diesen Fällen die Konstitution des Ions verschieden sein müsse, von der der undissoziierten Base bezw. Säure. Dieser Schluß konnte auf verschiedene Weise bestätigt werden, jedoch muß betont werden, daß die anomale Hydrolyse keine Gleichgewichtserscheinung, sondern nur eine Geschwindigkeitserscheinung sein kann.

Summeneigenschaften gelöster, stark dissoziierter Elektrolyte. Da nach ARRHENIUS eine Lösung eines stark dissoziierten Elektrolyten im wesentlichen zwei verschiedene Stoffe, Kation und Anion, gelöst enthält, so müssen

[1] J. WALKER, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 319. 1889; G. BREDIG, ibid. **13.** 237. 1894. — [2] G. BREDIG, l. c. — [3] Vgl. indes J. WALKER u. CORMAK, Journ. Chem. Soc. **77.** 5. 1900. — [4] H. HANTZSCH (u. SCHÜLER), Ber. d. chem. Ges. **35.** 210. 1902 und frühere Arbeiten.

sich alle meßbaren Eigenschaften der gelösten Elektrolyten als Summe zweier unabhängiger Größen ergeben, von denen die eine dem Kation, die andere dem Anion eigentümlich ist. Diese Unabhängigkeit der Eigenschaften des einen Ions von der Natur des anderen ist von ARRHENIUS und anderen Forschern auf Grund eigener und fremder Versuche in zahlreichen Fällen konstatiert worden und zwar für die Dichte, den Brechungsexponenten, die Lichtabsorption, die Drehung der Polarisationsebene, die Fluoreszenz, das magnetische Drehungsvermögen, Atommagnetismus, innere Reibung, reziproke Diffusionskonstante, Wärmeleitvermögen, Beeinflussung der Löslichkeit indifferenter Stoffe. Das KOHLRAUSCHsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen erscheint mithin als Spezialfall dieses allgemeinen Gesetzes.

In einem Punkte gilt indes dieses additive Schema nicht: Während alle physikalischen Eigenschaften eines mittelstark dissoziierten Elektrolyten sich als Summe der Eigenschaften des Anions, des Kations und des undissoziierten Anteils erwiesen, verhalten sich solche Elektrolyte bei den meisten chemischen Reaktionen wie einheitliche Stoffe. Wenn z. B. eine zu etwa 50 % dissoziierte Schwefelsäure mit Natronlauge versetzt wird, tritt Neutralität nicht dann ein, wenn das ursprünglich vorhandene freie $\overset{+}{H}$ durch $\overset{-}{OH}$ gebunden ist, sondern erst wenn die gesamte H_2SO_4 neutralisiert ist. Die Deutung dieser bisweilen gegen die Ionentheorie angeführten Erscheinung liegt in der enormen Geschwindigkeit, mit der die undissoziierte H_2SO_4 H-Ion nachliefert in dem Maße, als dieses durch den $\overset{-}{OH}$-Zusatz verbraucht wird. Diese Tatsache ist bisweilen dahin falsch verallgemeinert worden, daß nur Ionenreaktionen sehr rasch verlaufen sollen. Aus dem Eintreten sehr rascher Reaktionen ohne merkliche elektrolytische Dissoziation ist auf die Unrichtigkeit der ARRHENIUSschen Theorie geschlossen worden.

Einwände gegen die elektrolytische Dissoziationstheorie finden sich u. a. in folgenden Abhandlungen: L. KAHLENBERG, Journ. of phys. chem. **5.** 339. 1901. — A. H. BUCHERER, Grundzüge der thermodynamischen Theorie elektrochemischer Kräfte (Freiberg, bei Craz & Gerlach, 1897). — J. TRAUBE, Chemiker Zeitung **1902.** p. 1071; ferner in den Diskussionen Ztschr. f. phys. Chem. **7.** 378. 1891 und Nature **55.** 1897.

Leitfähigkeit gemengter Elektrolyte.

Ältere Untersuchungen von BOUCHOTTE[1], PAALZOW[2], SVENSON[3], KOHLRAUSCH[4], GROTRIAN[5] und KLEIN[6] haben keine allgemeinen Resultate ergeben. Es ergab sich nur, daß im allgemeinen weder der Widerstand, noch die spezifische Leitfähigkeit sich aus den entsprechenden Größen der Komponenten nach der Mischungsregel genau berechnen läßt, und daß besonders starke Abweichungen von dieser Regel dort auftreten, wo aus den Komponenten neue anomale Verbindungen entstehen ($2\,KJ + CdJ_2 = K_2CdJ_4$, GROTRIAN).

BENDER[7], der das Vorhandensein „korrespondierender" Lösungen konstatierte, daher solcher, die beim Vermischen ihre Eigenschaften gegenseitig nicht beeinflussen, glaubte, daß in ihnen die gelösten Salze in einfachen molekularen Verhältnissen stehen. Ebenfalls mit der Untersuchung derartiger korrespondierender Lösungen beschäftigt sich eine Arbeit von ARRHENIUS.[8] Er wählte als viel zweckmäßigeres Material Säurelösungen, die beim Verdünnen ihre molekulare Leitfähigkeit viel stärker ändern als Neutralsalze, und bezeichnete solche Lösungen, deren Gemenge das arithmetische Mittel der Leitfähigkeiten der beiden getrennten Lösungen

---

[1] BOUCHOTTE, C. R. **62.** 955. 1866. — [2] A. PAALZOW, POGG. Ann. **136.** 489. 1869. — [3] SVENSON, Beibl. **2.** 46. 1878. — [4] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **6.** 1. 1879. — [5] O. GROTRIAN, ibid. **18.** 177. 1883. — [6] KLEIN, ibid. **27.** 151. 1886. — [7] BENDER, ibid. **22.** 179. 1884; **31.** 872. 1887. — [8] SV. ARRHENIUS, ibid. **30.** 51. 1887.

aufwies, als „isohydrisch“. Er leitete eine Reihe empirischer Gesetzmäßigkeiten für die Isohydrie ab und konnte später[1] zeigen, daß diese Gesetzmäßigkeiten sich aus der Theorie der freien Ionen und der Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf Ionengleichgewichte ableiten lassen.

Nach der Dissoziationstheorie leiten nur die freien Ionen. Die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolytgemenges ist daher $\sum \eta \cdot l$, wo η die Konzentration eines Ions (in Äquivalenten pro cm^3); l seine elektrolytische Beweglichkeit ist (vgl. p. 396). Wenn daher die gemessene spezifische Leitfähigkeit von der Summe der spezifischen Leitfähigkeiten der getrennten Elektrolyten (jeder in derselben Konzentration wie im Gemenge) abweicht, so ist dies ein Zeichen dafür, daß entweder die Konzentration der Ionen, oder deren Beweglichkeit sich geändert hat.

In verdünnten Lösungen tritt im allgemeinen die Beeinflussung der Beweglichkeit gegen die Beeinflussung der Ionenkonzentration zurück. Die gegenseitige Beeinflussung der Ionenkonzentration kann man in zwei Klassen teilen:

a) Beim Vermischen entstehen keine neuen Ionen und bloß einfache undissoziierte Stoffe, z. B. beim Vermischen von NaCl und KNO_3, wobei als einzige neue Stoffe $NaNO_3$ und KCl entstehen.

b) Beim Vermischen entstehen neue Ionen bezw. komplizierte undissoziierte Stoffe. Beim Vermischen von KJ und CdJ_2 entsteht K_2CdJ_4, sowie das Ion $\overset{=}{CdJ_4}$.[2]

Prinzipiell sind die beiden Fälle nicht unterschieden: unter der Voraussetzung, daß das Massenwirkungsgesetz gültig ist und daß die Gleichgewichtskonstanten sämtlicher Reaktionen bekannt sind, kann man die Konzentration jedes einzelnen Stoffes berechnen, jedoch ist natürlich die Berechnung im zweiten Falle im allgemeinen komplizierter. Zudem muß die Beweglichkeit der neuentstandenen Ionen bekannt sein.

Besonders einfach sind gewisse Grenzfälle:

1. Wenn sämtliche in der Lösung vorhandenen Elektrolyte weitgehend dissoziiert sind, so ist die spezifische Leitfähigkeit einfach gleich der Summe der spezifischen Leitfähigkeiten der Komponenten (jede für sich gemessen in derselben Konzentration, wie sie im Gemenge ist).

2. Wenn einzelne der im Gemenge möglichen Elektrolyten praktisch undissoziiert sind, so ist wiederum die Leitfähigkeit des Gemenges leicht vorauszusehen: ein Gemenge äquivalenter Mengen KaOH und HCl enthält — wegen der verschwindend kleinen Dissoziation des Wassers nur die Ionen K und Cl, ein Gemenge von Ammoniak und Essigsäure, die beide für sich schlecht leiten, gibt eine Lösung des weitgehend dissoziierten Natriumacetats.

3. Ebenso einfach lassen sich die Verhältnisse übersehen, wenn die Bildung komplizierter neuer Verbindungen vollständig erfolgt. So z. B. entsteht beim Vermengen von Natronlauge und Natriumbichromat durch Wechselwirkung der Ionen $\overline{OH}$ und $\overset{=}{Cr_2O_7}$ das neue Ion $\overset{=}{CrO_4}$. Je nach dem Mengenverhältnis der Komponenten werden daher im Gemenge entweder nur das Anion $\overset{--}{CrO_4}$, oder die Anionen $\overset{--}{CrO_4}$ und $\overline{OH}$, oder $\overset{--}{CrO_4}$ und $\overset{--}{Cr_2O_7}$, nie aber $\overset{=}{Cr_2O_7}$ neben $\overline{OH}$ oder alle drei nebeneinander in meßbarer Menge vorhanden sein. In derartigen Fällen nimmt manchmal das Gemenge nicht momentan seine definitive Leitfähigkeit an.[3] Die Einstellung reiner Ionengleichgewichte erfolgt dagegen unmeßbar rasch.

---

[1] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 284. 1888; **5.** 1. 1890; **31.** 297. 1899. — [2] O. GROTRIAN, l. c. Vgl. die analogen Erscheinungen, z. B. bei Zinnhaloiden: S. W. YOUNG, Journ. Am. Chem. Soc. **23.** 21. 1901; bei Gemengen von Silbersalzen und Ammoniakderivaten A. HANTZSCH, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 332. 1900; bei Gemengen zahlreicher Elektrolyte mit schwefliger Säure: C. F. FOX, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 458. 1902. — [3] F. KOHLRAUSCH, ibid. **12.** 773. 1893; **33.** 257. 1900. A. WERNER, ibid. **21.** 225. 1896. P. DÜLLBERG, ibid. **45.** 129. 1903. A. HANTZSCH, Ber. deutsch. chem. Gesellsch. **35.** 210. 1902.

Wegen der im Verhältnis zu anderen Ionen sehr großen Beweglichkeit des H-Ions und OH-Ions kann bei der Titration einer Säure mit einer Base oder umgekehrt den Neutralitätspunkt an dem Vorhandensein eines Minimums der Leitfähigkeit erkennen, denn jeder Überschuß an OH- bezw. H-Ion erhöht die Leitfähigkeit. Wird die allmähliche Neutralisation einer vielbasischen Säure in dieser Weise mittels der Leitfähigkeit verfolgt, so resultieren Kurven, die wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution der Säure und die Abspaltung der einzelnen Wasserstoffionen ergeben.[1]

Wenn die Elektrolyte weder als vollkommen dissoziiert, noch als vollkommen undissoziiert betrachtet werden können, werden die Verhältnisse komplizierter. In diesem Falle, insbesondere wenn es sich um Elektrolyten mit gemeinsamem Ion handelt, gibt indes die Arrheniussche Theorie der „isohydrischen" Lösungen häufig befriedigende Auskunft.

Theorie der isohydrischen Lösungen. Arrhenius bezeichnet als isohydrisch solche Lösungspaare mit gemeinsamem Ion (z. B. die Lösungen von zwei Chloriden, oder von zwei Säuren), welche ihre Leitfähigkeit beim Vermischen gegenseitig nicht beeinflussen, d. h. bei denen die spezifische Leitfähigkeit des Gemenges sich nach der Gesellschaftsregel aus den Volumina und den spezifischen Leitfähigkeiten berechnen läßt.

Für isohydrische Lösungen leitete Arrhenius[2] zunächst experimentell, später theoretisch eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten ab:

1. Wenn zwei Lösungen bei irgend einem Mischungsverhältnis sich als isohydrisch erweisen, so sind sie es auch bei allen Volumverhältnissen. So z. B. war eine Essigsäure von der Leitfähigkeit 1218×10^{-10} (bezogen auf Quecksilber) isohydrisch mit einer Salzsäure von der spezifischen Leitfähigkeit 1454×10^{-10}.

Verschiedene Gemenge ergaben:

							Leitfähigkeit beob.	Leitfähigkeit ber.
10	Vol.	Essigsäure	+	1	Vol.	Salzsäure	1237×10^{-10}	1239×10^{-10}
10	„	„	+	2	„	„	1258	1257
10	„	„	+	4	„	„	1287	1285
10	„	„	+	7	„	„	1318	1315
10	„	„	+	10	„	„	1340	1346
10	„	„	+	15	„	„	1358	1359
5	„	„	+	10	„	„	1381	1376
2	„	„	+	10	„	„	1420	1415
1	„	„	+	10	„	„	1434	1433

Sämtliche Zahlen sind auf Hg = 1 bezogen.

2. Wenn zwei Lösungen einzeln mit einer dritten isohydrisch sind, so sind sie auch untereinander isohydrisch. So z. B. ist eine Phosphorsäure von der spezifischen Leitfähigkeit $225{,}6 \times 10^{-8}$ isohydrisch mit einer Oxalsäure von der Leitfähigkeit $139{,}7 \times 10^{-8}$ und einer Salzsäure von der Leitfähigkeit $168{,}8 \times 10^{-8}$. Daß auch die Oxalsäure mit der Salzsäure isohydrisch ist, geht aus folgender Tabelle hervor:

							beob.	ber.
1	Vol.	Phosphorsäure	+	1	Vol.	Oxalsäure	$182{,}8 \times 10^{-8}$	$182{,}6 \times 10^{-8}$
1	„	„	+	1	„	[illegible]	197,2	197,2
1	„	Oxalsäure	+	1	„	Salzsäure	153,6	154,1

Die folgende Tabelle enthält in den horizontalen Reihen isohydrische Lösungen. Unter m stehen die Konzentrationen (Mole/Liter), unter $\varkappa$ die spezifischen Leitfähigkeiten, bezogen auf Quecksilber.

[1] Vgl. hierüber F. Kohlrausch, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 773. 1893; **33.** 257. 1900. R. Whitney, ibid. **20.** 40. 1896. A. Miolati, Ztschr. f. anorg. Chem. **22.** 445. 1900. A. Miolati und E. Mascetti, Gazz. chim. **31.** I. 93. 1900. P. Düllberg, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 129. 1903. — [2] Vgl. Anm. 1, p. 420; ferner W. D. Bankroft, Journ. of phys. chem. **5.** 274. 1900. H. C. Jones, Am. Chem. Journ. **22.** 5. 110. 1899.

Tabelle isohydrischer Säurelösungen.

Salzsäure		Oxalsäure		Phosphorsäure		Weinsäure		Ameisensäure		Essigsäure	
m	$k \cdot 10^8$	*m*	$k \cdot 10^8$	*m*	$k \cdot 10^8$	*m*	$k \cdot 10^8$	*m*	$k \cdot 10^8$	*m*	$k \cdot 10^8$
0,1737	608,9	0,513	607,8	—	—	—	—	—	—	—	—
0,04611	168,8	0,06255	139,7	0,337	225,6	—	—	—	—	—	—
0,0288	88,59	0,0331	85,07	0,0764	82,20	0,520	75,00	—	—	—	—
0,00475	17,98	0,00488	16,27	0,00702	16,11	0,026	16,11	0,1077	16,85	1,000	13,81
0,001402	5,336	0,00135	4,915	0,00163	4,926	0,00324	4,903	0,01211	5,467	0,0965	4,885
0,000849	1,524	0,000396	1,582	0,000440	1,479	0,000498	1,499	—	—	0,009175	1,476

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind die Konzentrationen isohydrischer Säuren um so geringer, je stärker die betreffende Säure ist. Die Dissoziationstheorie gibt hierfür eine Erklärung, denn aus ihr ergibt sich, daß zwei Lösungen dann isohydrisch sind, wenn sie das gemeinsame Ion (im obigen Falle das H-Ion) in gleicher Konzentration enthalten.

Auch für ziemlich konzentrierte Lösungen, wo große Abweichungen von den einfachen Gleichgewichtsgleichungen zu erwarten wären, scheinen nach HOFMANN[1] die Gesetze der Isohydrie noch zu gelten. Abweichungen treten in den Fällen auf, wo auch aus chemischen Gründen die Entstehung komplizierterer Verbindungen aufzunehmen ist.

Auch für den Fall, daß Gemenge aus nicht isohydrischen Lösungen hergestellt werden, gibt die Theorie quantitativ Aufschluß, und zwar lautet das Ergebnis der Rechnung, daß beim Vermischen der beiden nicht isohydrischen Lösungen solche Veränderungen stattfinden, daß sie isohydrisch werden.

Als relativ einfacher Grenzfall sei die Tatsache erwähnt, daß die Dissoziation eines schwach dissoziierten Elektrolyten durch den Zusatz einer Lösung die eines seiner Ionen enthält um so stärker zurückgedrängt wird, je größer die im Gemenge entstehende Konzentration dieses gemeinsamen Ions ist. Die Leitfähigkeit einer schwachen Säure bei Gegenwart einer starken Säure ist viel geringer als ohne starke Säure[2], und kann durch genügenden Zusatz der letzteren praktisch gleich Null zum Verschwinden gebracht worden, so daß die Leitfähigkeit des Gemenges gleich der Leitfähigkeit der starken Säure wird.

Ein dem obigen ganz analoger Fall ist der folgende.

Die Salze sehr schwacher Basen (z. B. Anilinchlorid) oder sehr schwacher Säuren (z. B. Cyankalium) sind stark hydrolysiert und leiten wegen der Anwesenheit des $\overset{+}{H}$- bezw. $\overset{-}{OH}$-Ions besser, als die Summe der Leitfähigkeiten der beiden Ionen des Salzes entspricht. Um diese zu ermitteln, setzt man zum Salz die schwache Base (Anilin) bezw. die schwache Säure (Cyanwasserstoff) hinzu, die bei Gegenwart ihrer Neutralsalze praktisch undissoziiert sind, sich als an der Leitung nicht beteiligen, wohl aber die Hydrolyse praktisch vollständig zurückdrängen. Das Gemenge leitet so, als ob nur das nichthydrolysierte Salz vorhanden wäre. Dieses von BREDIG[3] angegebene Verfahren, die wahre Leitfähigkeit eines hydrolysierten Salzes und daraus mit Hilfe des KOHLRAUSCHschen Gesetzes die Leitfähigkeit der einzelnen Ionen zu bestimmen, wird in der Praxis häufig angewandt.

Die Berechnung der Ionenkonzentrationen und der Leitfähigkeit beim Vermischen von Elektrolyten mit keinem gemeinsamen Ion ist rechnerisch noch schwieriger. MAC GREGOR[4] hat eine graphische Methode zur Berechnung an-

[1] R. HOFMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 584. 1903. — [2] J. WAKEMANN, ibid. **15.** 159. — [3] G. BREDIG, ibid. **13.** 191. 1894. — [4] J. G. MAC GREGOR, ibid. **33.** 529. 1900. Daselbst sind die Arbeiten seiner Schüler zitiert.

gegeben und mit seinen Schülern ihre Verwendbarkeit in vielen Fällen nachgewiesen; KAY[1] teilte ein numerisches Verfahren mit schrittweiser Annäherung mit.

Es darf indes nicht vergessen werden, daß es sich an allen diesen Fällen um angenäherte Vorausberechnungen handelt, da die Grundlage der Theorie: das Massenwirkungsgesetz für Ionen bezw. die Unabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Anwesenheit anderer Ionen nicht streng gilt. Ebenso versagt natürlich die Rechnung, wenn sich zum Teil neue komplexe Ionen oder undissoziierte Verbindungen bilden. Starke Abweichungen von den theoretischen Gesetzen können qualitative Fingerzeige für deren Bildung geben, insbesondere wenn die definitive Leitfähigkeit des Gemenges sich nicht momentan einstellt (s. oben). Eine derartige langsame Reaktion scheint im folgenden Falle vorzuliegen.

A priori ist zu erwarten, daß die Leitfähigkeit eines Doppelsalzes (z. B. Kalialaun) identisch ist mit einem gleich zusammengesetzten Gemenge der Komponenten (Kaliumsulfat + Aluminiumsulfat). Dies ist in der Tat wiederholt bestätigt worden. Neuerdings hat indes LINDSAY[2] gefunden, daß dies nicht immer der Fall ist. Seine Beobachtungen wurden von JONES und CALDWELL[3] bestätigt.

Über die Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit durch Anwesenheit anderer Ionen ist noch wenig bekannt. Ob die Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Konzentration auf diesen Umstand, oder auf eine Komplexbildung zu schieben ist, ist unsicher. Da indifferente Zusätze einen merklichen Einfluß auf die Beweglichkeit ausüben, so kann man das auch von Elektrolytzusätzen annehmen.

Neuerdings haben ABEGG und seine Schüler[4] diesen Einfluß zu untersuchen begonnen. Es ergab sich in der Tat, daß z. B. ein Zusatz von Essigsäure oder Ammoniak zu einem Elektrolyten die Beweglichkeit dieser Ionen erniedrigt, und zwar ist die relative Erniedrigung nur von der Konzentration der Essigsäure bezw. des Ammoniaks, nicht aber von der Natur des Elektrolyten abhängig. Macht man die naheliegende Annahme, daß Essigsäure in der gleichen Weise auf ihre eigenen Ionen wirkt, so ergibt sich nach Anbringung der entsprechenden Korrektion die Gültigkeit des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes über ein größeres Konzentrationsgebiet, als ohne diese Korrektion.[5]

Nebenbei wurde die Tatsache konstatiert, daß die Lage des Maximums der spezifischen Leitfähigkeit von Essigsäure durch Zusätze von Elektrolyten verschoben und sogar vollständig zum Verschwinden gebracht werden kann.

Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit wässeriger Elektrolytlösungen nimmt mit wenigen Ausnahmen mit steigender Temperatur zu. Lange Zeit wurde dies Verhalten für so allgemein gehalten, daß darin ein charakteristischer Unterschied der elektrolytischen Leitfähigkeit von der metallischen gesehen wurde (mit negativen Temperaturkoeffizienten). Da indes in beiden Fällen mehrfache Ausnahmen von der allgemeinen Regel bekannt sind, so ist dieses Kriterium nicht allgemein gültig.

---

[1] S. KAY, Proc. Roy. Soc. Edinb. **22.** 502. 1899. — [2] C. F. LINDSAY, Amer. Chem. Journ. **25.** 62. 1901. — [3] H. C. JONES u. B. CALDWELL, ibid. **25.** 349. 1901. — [4] F. GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 97. 1901. O. SACKUR, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 151. 1901. H. WOLF, ibid. **40.** 222. 1902. G. RUDORF, ibid. **43.** 257. 1903. Vgl. ferner F. BARMWATER, ibid. **28.** 131. 424. 1899 und BR. SABAT, ibid. **41.** 224. 1902. — [5] Vgl. auch W. OSTWALD, ibid. **2.** 282. 1888.

Die älteren Versuche von KOHLRAUSCH und GROTRIAN, GROTRIAN, KOHLRAUSCH, OTTEN, SACK und HOLLAND[1] an relativ konzentrierten Lösungen (von ca. 1 Äquivalent pro Liter aufwärts) ergaben das allgemeine Resultat, daß die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit mit der Temperatur sich mit genügender Annäherung durch eine quadratische Formel von der Gestalt

$$k_{t_2} = k_{t_1}[1 + a(t_2 - t_1) + b(t_2 - t_1)^2]$$

darstellen läßt. Nach dem Vorgange von KOHLRAUSCH wird als Bezugseinheit meist die Leitfähigkeit bei 18° gewählt, so daß die Formel die Gestalt annimmt:

$$k_t = k_{18}[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2] \quad .$$

Der Temperaturkoeffizient α erwies sich bei allen Salzen im allgemeinen als gleich, nämlich ca. 0,02 bis 0,025. Bei Basen war α rund 0,017, bei Säuren rund 0,015. Der Temperaturkoeffizient ist also um so kleiner, je größer die äquivalente Leitfähigkeit ist. (KOHLRAUSCH 1876). Diese Beziehung gilt indes nur für mäßig konzentrierte Lösungen. Für konzentrierte zähe Lösungen sind die Werte von α bedeutend größer: 65% Kaliumacetat $\alpha = 0{,}04$; 32% Natriumacetat $\alpha = 0{,}037$; 97% Schwefelsäure $\alpha = 0{,}03$; 87% Phosphorsäure $\alpha = 0{,}037$; 42% Kalilauge $\alpha = 0{,}03$; 42% Natronlauge $\alpha = 0{,}07$ (andererseits sinkt für 50% Ammoniumnitrat α auf 0,016).

Je verdünnter die Lösungen sind, um so mehr treten im allgemeinen die obigen Gesetzmäßigkeiten in den Vordergrund. Im Sinne der ARRHENIUSschen Theorie ist es a priori wahrscheinlich, daß die einfachsten Gesetzmäßigkeiten bei vollkommen dissoziierten verdünnten Elektrolyten vorhanden sein werden, da hier nur die Änderung der Beweglichkeit der Ionen mit der Temperatur eine Rolle spielt. Bei unvollkommen dissoziierten kommt noch die Änderung der Dissozidtion in Frage und diese kann sowohl zu- wie abnehmen (ARRHENIUS s. w. u.). Neuerdings sind in der Tat von KOHLRAUSCH[2] auf Grund sehr sorgfältiger eigener und fremder Messungen (insbesondere von DEGUISNE[3]) für die Grenzwerte der Leitfähigkeiten und der Ionenbeweglichkeiten eine Reihe sehr allgemeiner und unerwarteter Beziehungen gefunden worden.

Die KOHLRAUSCHschen Beziehungen.

Durch Extrapolation der an sehr verdünnten Lösungen bestimmten Temperaturkoeffizienten auf unendlich verdünnte, unter Anbringung einer Korrektur für die Leitfähigkeit des Wassers findet F. KOHLRAUSCH folgende Werte für die Konstanten α und β der Formel

$$k_t = k_{18}[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2]$$

---

[1] F. KOHLRAUSCH und O. GROTRIAN, POGG. Ann. **154**. 1. 215. 1875. O. GROTRIAN, POGG. Ann. **151**. 378. 1874. F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **159**. 233. 1876. OTTEN, Diss. München 1887. SACK, WIED. Ann. **43**. 212. 1891. HOLLAND, ibid. **50**. 349. 1893. Außer den in diesem Abschnitt zitierten Arbeiten finden sich noch in folgenden Arbeiten Messungen des Temperatureinflusses auf die Leitfähigkeit: BEETZ, POGG. Ann. **117**. 1. 1862. G. VICENTINI, Atti Torino **20**. 869. 1885. E. KRANNHALS, Ztschr. f. phys. Chem. **5**. 250. 1890. H. JAHN, ibid. **16**. 72. 1895. M. RUDOLPHI, ibid. **17**. 277. 1895. E. DORN u. B. VÖLLMER, WIED. Ann. **60**. 468. 1897. C. FOSTER, Phys. Rev. **8**. 258. 1899. L. KAHLENBERG, Journ. of phys. Chem. **5**. 339. 1901. H. C. JONES und J. M. DOUGLAS, Amer. chem. Journ. **26**. 428. 1900. T. LYLE und HOSKING, Phil. Mag. (6) **3**. 487. 1902. G. A. HULETT und ALLEN, Journ. Am. chem. Soc. **24**. 667. 1902. A. HANTZSCH und W. B. DAVIDSON, Ber. deutsch. chem. Ges. **31**. 1612. 1898. R. DENNHARDT, WIED. Ann. **67**. 325. 1899. — [2] F. KOHLRAUSCH, Ber. Berl. Ak. d. Wiss. **1901**. 1026; **1902**. 572. — [3] C. DEGUISNE, Diss. Straßburg 1895; WIED. Ann. **52**. 604. 1894.

	α	β (beob.)	β (ber.)
HNO_3	0,0163	− 0,000016	− 0,000018
HCl	164	15	17
H_2SO_4	165	16	16
H_3PO_4	169	1	8
KOH	190	+ 0,000032	+ 0,000026
KNO_3	210	62	58
KJ	212	58	62
$AgNO_3$	216	67	68
KCl	217	67	70
NH_4Cl	219	68	73
$NaNO_3$	220	75	75
$Ba(NO_3)_2$ . . .	220	75	75
KF	222	79	78
K_2SO_4	222	77	78
$Pb(NO_3)_2$ . . .	224	78	81
$BaCl_2$	225	83	83
NaCl	226	84	84
$SrSO_4$	228	84	88
Na_2SO_4	233	97	96
$MgSO_4$	238	95	104
$NaHC_4H_4O_4$ . .	241	109	109
NaF	242	102	111
$NaC_2H_3O_2$ . . .	242	110	111
$NaC_5H_9O_2$ . . .	243	111	112
Na_2CO_3	262	151	143

Wie ersichtlich, ist β um so größer, je größer α ist. Mit vorzüglicher Annäherung läßt sich β als lineare Funktion von α darstellen:

$$\beta = 0{,}0163\,(\alpha - 0{,}0174) \quad .$$

Die nach dieser Formel berechneten Werte von β sind in der Tabelle unter „ber.“ angeführt. Mit etwas geringerer Genauigkeit kann man auch schreiben: $\beta = 0{,}0177\,(\alpha - 0{,}0177)$; in dieser Formel tritt nur eine einzige Konstante auf.

Auch für unvollkommen dissoziierte Elektrolyte ist die obige Beziehung mit großer Annäherung anwendbar, wie die folgende Tabelle zeigt. Die Lösungen sind, wo nicht anders bemerkt, fünfprozentig.

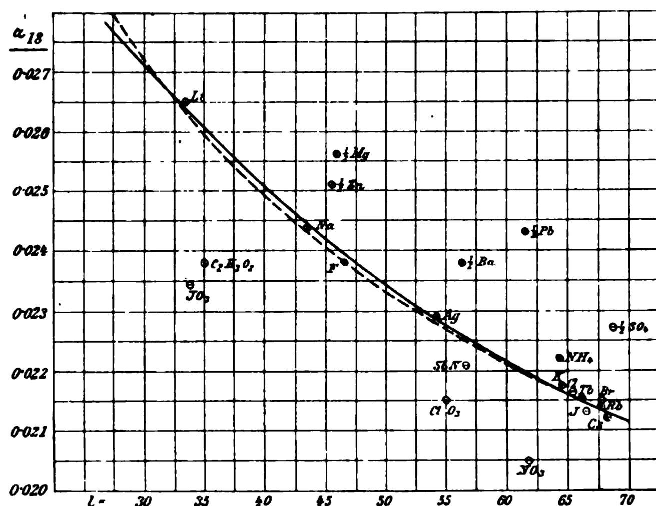
	$\alpha \times 10^4$	$\beta \times 10^6$	
		beob.	ber.
KCl	197	+ 47	+ 37
NaCl	212	+ 66	+ 61
NH_4Cl	195	+ 44	+ 33
Na_2SO_4	234	+ 45	+ 97
$KHSO_4$	95	− 119	− 129
$BaCl_2$	209	+ 58	+ 56
$Ba(NO_3)_2$	229	+ 70	+ 89
NaOH 2,6 % . .	194	+ 6	+ 32
HNO_3 6,2 % . .	149	− 30	− 42
H_2SO_4 5 % . .	125	− 52	− 80
„ 15 % . .	139	− 42	− 57
„ 25 % . .	156	− 30	− 30
„ 50 % . .	191	+ 19	+ 28
„ 84,4 % . .	345	+ 297	+ 280
„Wasser“	254	+ 130	+ 130

Um die Koeffizienten α und β für die einzelnen Ionen zu bestimmen, müßte man den genauen Gang der Überführungszahlen in verdünnten Lösungen mit der Temperatur kennen; die vorliegenden Messungen sind indes für diesen Zweck lange nicht genau genug. KOHLRAUSCH macht die Annahme, daß das

obige für Elektrolyte gefundene Gesetz auch für die einzelnen Ionen gilt. Unter der Annahme, daß $\beta = 0{,}0163\,(\alpha - 0{,}0174)$ berechnet er folgende Tabelle.

	l_{18}	$\alpha_{18} = \left(\frac{1}{e} \cdot \frac{dl}{dt}\right)_{18}$		l_{18}	$\alpha_{18} = \left(\frac{1}{e} \cdot \frac{dl}{dt}\right)_{18}$
Li	33,44	0,0265	$C_5H_9O_2$ . .	25,7	0,0244
Na	43,55	244	$C_2H_3O_2$ . .	35,0	238
F	46,64	238			
Ag	54,02	229	JO_3	33,87	234
K	64,67	217	ClO_3 . . .	55,03	215
Cl	65,44	216	NO_3	61,78	205
Tl	66,00	215			
J	66,40	213	OH	174	180
Br	67,63	215			
Rb	67,6	214	½ Zn. . . .	45,6	251
Cs	68,2	212	½ Mg . . .	46,0	256
H	318	153	½ Ba. . . .	56,3	238
			½ Pb . . .	61,5	243
SCN . . .	56,6	221			
NH_4 . . .	64,4	222	½ SO_4 . . .	68,7	227
			½ CO_3 . . .	70	270

Die Zulässigkeit der gemachten Annahmen kann einmal dadurch geprüft werden, daß man aus den Temperaturkoeffizienten der Einzelionen rückwärts die Koeffizienten der Elektrolyten berechnet und mit den gefundenen Zahlen vergleicht, zweitens auch dadurch, daß man mit Hilfe der gewonnenen Zahlen die Abhängigkeit der HITTORFschen Überführungszahlen von der Temperatur be-



Figur 143.

rechnet und mit den Experimentaldaten vergleicht. In beiden Fällen übersteigen die Abweichungen nicht die Versuchsfehler.

In der letzten Tabelle sind die Beweglichkeiten der einwertigen einatomigen Ionen in der Reihenfolge der zunehmenden Beweglichkeiten angeordnet. In derselben Reihenfolge nimmt der Temperaturkoeffizient ab. Trägt man die Beweglichkeit aller Ionen und ihre Temperaturkoeffizienten in ein Koordinatensystem ein, so sieht man, daß die Punkte für alle einwertigen einatomigen Ionen in einer regelmäßigen Kurve liegen. Die in der Figur ausgezogene Kurve entspricht

der Gleichung $\alpha = 0{,}03536 - 0{,}000329\,l + 0{,}0000018\,l^2$. Wasserstoff läßt sich in diese Gleichung nicht einschließen, wohl aber in die Gleichung $(\alpha - 0{,}0132)(l + 22) = 0{,}73$, welche indes für die übrigen einatomigen einwertigen Ionen etwas größere Abweichungen ergibt, als die erste Formel. Sie ist in der Figur punktiert angegeben. Die oben gefundene Beziehung hat die Bedeutung, daß bei diesen Ionen mit steigender Temperatur das Verhältnis der Beweglichkeiten bezw. Überführungszahlen sich dem Werte 1 nähert.

Die übrigen Ionen liegen nicht im Kurvenzuge, wohl aber in dessen unmittelbarer Nähe. Die Art der Gruppierung weist unzweifelhaft auf das Vorhandensein von Gesetzmäßigkeiten hin. Es sind also wahrscheinlich bei allen Ionen, bei einwertigen einatomigen sicher, l, α und mithin auch β durch eine von der speziellen Natur des Ions unabhängige Funktion verknüpft. Dies läßt vermuten, daß alle diese Größen Funktionen einer dritten Größe sind, die nur in den Eigenschaften des Lösungsmittels zu suchen wäre.

Zu diesem Schluß kommt KOHLRAUSCH auch auf anderem Wege. Die für verdünnte Elektrolyte experimentell gefundene Beziehung $\beta = 0{,}0163\,(\alpha - 0{,}0174)$ läßt sich mit einer Annäherung auch schreiben: $\beta = 0{,}0177\,(\alpha - 0{,}0177)$. Setzt man diesen Ausdruck in $k_t = k_{18}\,[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2]$ ein und sucht die Temperatur, bei der $k_t = 0$ wird, so ergibt die eine Lösung der quadratischen Gleichung für alle Elektrolyte $t_0 = -39^0$. Die Berechnung von t_0 mittels der empirischen Werte von k, α und β ergibt Zahlen, die zwischen -37^0 und -41^0 liegen. Bei dieser Temperatur würde also alle elektrolytische Leitfähigkeit aufhören. Es ist bemerkenswert, daß auch die Beobachtungen über die Änderung der inneren Reibung η des Wassers mit der Temperatur sich befriedigend durch die Formel $\eta = 2{,}989\,(t + 38{,}5)^{-1{,}40}$ darstellen lassen. Nach dieser Formel würde überkaltetes Wasser ebenfalls bei $-38{,}5^0$ unendlich zähe werden.

Die Schlüsse KOHLRAUSCHS über das Verschwinden der elektrolytischen Leitfähigkeit bei -39^0 lassen sich experimentell schwierig prüfen, da sie sich auf verdünnte Lösungen beziehen. Neuerdings hat zwar KUNTZ[1] den Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit bis -40^0 verfolgt und hierbei keineswegs ein plötzliches Verschwinden der Leitfähigkeit bei irgend einer Temperatur, sondern nur eine asymptotische Abnahme konstatiert, doch beziehen sich seine Messungen auf sehr konzentrierte Lösungen.

Negative Temperaturkoeffizienten. Rechnungen von ARRHENIUS.

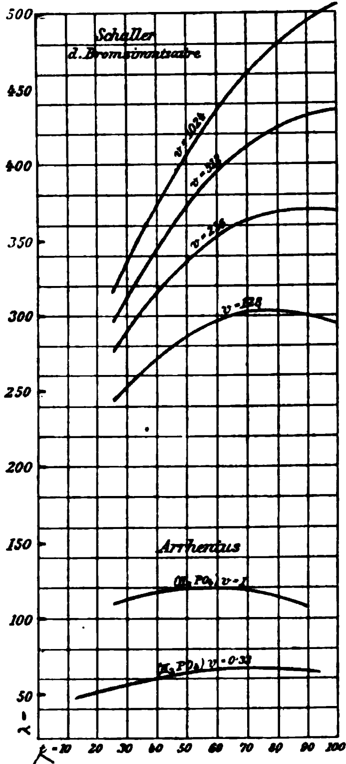
Da der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit sowohl von der Änderung der Beweglichkeit, wie auch von der Änderung des Dissoziationsgrades abhängt, so müssen bei mäßig verdünnten Elektrolyten beide Umstände berücksichtigt werden. Die Änderung des Dissoziationsgrades mit der Temperatur läßt sich nach VAN'T HOFF aus der Dissoziationswärme berechnen. Qualitativ ergibt sich das Resultat, daß die Dissoziation mit steigender Temperatur zunimmt, wenn die Dissoziation unter Wärmeabsorption erfolgt und umgekehrt. Die Dissoziationswärmen, insbesondere von Säuren (s. p. 416), lassen sich experimentell ermitteln. ARRHENIUS hat die Änderung der Leitfähigkeit und die Dissoziationswärme durch eine Formel verknüpft, die von ihm und anderen in zahlreichen Fällen quantitativ bestätigt wurden.[2] Er hat ferner eine Reihe von Säuren aufgefunden, bei denen die Abnahme der Dissoziation die Zunahme der Beweglichkeit überwiegt

---

[1] J. KUNTZ, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 591. 1903. — [2] H. JAHN, ibid. **16.** 72. 1895. H. v. EULER, ibid. **21.** 257. 1896. P. RIVALS, C. R. **125.** 574. 1897. C. SCHALLER, ibid. **25.** 497. 1898. H. v. STEINWEHR, ibid. **38.** 185. 1901. F. L. KORTRIHHT, Amer. chem. Journ. **18.** 365. 1896. Vgl. ferner A. HANTZSCH, Ber. deutsch. chem. Ges. **32.** 3066. 1899. J. GUINCHARD, ibid. **32.** 1723. 1899. R. ABEGG, ibid. **33.** 393. 1900.

und rechnerisch die Temperatur der maximalen Leitfähigkeit ermittelt und mit den Versuchen in guter Übereinstimmung gefunden.

Figur 144 unten zeigt z. B. die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur bei Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure. Später sind auch bei anderen Stoffen derartige Maxima gefunden worden. So fand SACK[1] für Kupfervitrollösungen ein Maximum bei 95°, SCHALLER solche bei o-Nitrobenzoesäure und Bromzimtsäure. Wie es theoretisch zu erwarten ist, nehmen diese Anomalien mit steigender Verdünnung ab, d. h. je verdünnter in solchen Fällen die Lösung ist, um so größer sind der erste und zweite Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit. Aus Figur 144, die Messungen SCHALLERS an Bromzimtsäure bei verschiedenen Temperaturen und Verdünnungen darstellt, ist dies klar ersichtlich. Ein der Rechnung ebenfalls zugänglicher Fall ist der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit hydrolytisch stark dissoziierter Salze, da hier die Änderung der Hydrolyse mit der Temperatur mit in Frage kommt und diese sich aus den Dissoziationswärmen der Säure bezw. Base und des Wassers berechnen läßt. Da die Hydrolyse mit steigender Temperatur im allgemeinen stark zunimmt, so haben hydrolysierte Salze einen abnorm großen Temperaturkoeffizienten.



Figur 144.

Genau genommen, gehört dieser Fall in das Kapitel: Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit gemengter Elektrolyte. Über diesen Einfluß sind spezielle Untersuchungen nicht angestellt worden, doch finden sich gelegentliche Angaben in den p. 420 zitierten Arbeiten über die Leitfähigkeit gemengter Elektrolyte.[2]

Über die Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen (bis zur kritischen Temperatur) bei entsprechend erhöhtem Druck liegen nur wenige Untersuchungen vor. Die Messungen an nicht wässerigen Lösungen ergaben, daß bei Annäherung an den kritischen Zustand die Leitfähigkeit außerordentlich klein wird. Analoges muß bei Wasser angenommen werden. Dementsprechend muß die Leitfähigkeit aller Elektrolyte, die bei Zimmertemperatur einen positiven Temperaturkoeffizienten haben, bei irgend einer Temperatur zwischen Zimmertemperatur und kritischer Temperatur ein Maximum aufweisen. Solche Maxima sind von MALTBY[3], HAGENBACH[4] bei verdünnten Kaliumchlorid-, von NOYES und COOLIDGE[5] bei Kaliumchlorid- und Natriumchlorid-Lösungen beobachtet worden. Das Maximum liegt bei einer um so tieferen Temperatur, je konzentrierter die Lösung ist. Vgl. p. 432 und 440.

Leitfähigkeit und Dichtemaximum bei 4°. Einzelne Beobachter glauben, daß zwischen 3 und 4° eine Anomalie in der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen vorhanden ist. Dieselbe Anomalie soll auch die innere Reibung des Wassers bei dieser Temperatur zeigen (PACHER). Andere Beobachter haben

[1] P. SACK, WIED. Ann. **43.** 212. 1891. — [2] Vgl. insbesondere H. C. JONES und E. MAC KAY, Am. chem. Journ. **19.** 83. 1897. — [3] M. MALTBY, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 155. 1895. — [4] A. HAGENBACH, DRUDES Ann. **5.** 276. 1901. — [5] A. A. NOYES und W. D. COOLIDGE, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 323. 1903. Vgl. auch KRAMERS Arch. neerl. Sc. exact. et nat. (2). **1.** 455. 1898.

diese Leitfähigkeitsanomalie nicht gefunden.[1] Beim Überschreiten des Gefrierpunktes der Lösung tritt keinerlei Anomalie auf, wenn die Lösung überkaltet bleibt (CARRARA und LEVI).

Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient übersättigter und gesättigter Lösungen.

Von KOHLRAUSCH[2], später ausführlicher von HEIM[3], ist die Frage untersucht worden, ob irgend eine plötzliche Richtungsänderung der Kurve: spezifische Leitfähigkeit/Temperatur eintritt, wenn eine konzentrierte Lösung durch Abkühlen aus dem untersättigten in den übersättigten Zustand übergeht. Beide fanden übereinstimmend, daß keinerlei Besonderheit beim Sättigungspunkt zu konstatieren ist. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, daß der Sättigungspunkt ausschließlich durch den Zustand des festen Salzes (des Bodenkörpers) charakterisiert ist.

Die Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung (bei Anwesenheit des festen Salzes) bei verschiedenen Temperaturen hängt von der Änderung der Ionenkonzentration (der Löslichkeit) und der Ionenbeweglichkeit mit der Temperatur ab. Solange der Bodenkörper unverändert ist, ist auch die Kurve: Leitfähigkeit/Temperatur kontinuierlich. Wenn dagegen der Bodenkörper bei irgend einer Temperatur (der Umwandlungstemperatur) eine Änderung erleidet (Änderung der Kristallform, des Kristallwassergehalts, des Aggregatzustandes, Zerfall eines Doppelsalzes), so weist auch die Kurve an dieser Stelle einen Knick auf, d. h. der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit wird unstetig, weil die beiden Zweige oberhalb und unterhalb der Umwandlungstemperatur den gesättigten Lösungen zweier ganz verschiedener Stoffe entsprechen.[4]

Wenn der Bodenkörper sehr schwer löslich ist, die gesättigte Lösung also sehr verdünnt, mithin praktisch vollständig dissoziiert ist, so kann man aus der bekannten Beweglichkeit der beiden Ionen deren Konzentation, d. h. die Löslichkeit des Bodenkörpers, berechnen. Da auch für nicht vollkommen dissoziierte, aber immerhin noch verdünnte neutrale Lösungen das KOHLRAUSCHsche Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt, so kann auch für mäßig verdünnte Lösungen (bis $^1/_{100}\,n$) dieses Verfahren angewandt werden. Man verfährt dann so, daß man aus den Tabellen p. 398 sich eine Tabelle (oder Kurve) zusammenstellt, welche die Abhängigkeit der Konzentration von der spezifischen Leitfähigkeit darstellt, und aus dieser Tabelle bezw. Kurve durch rechnerische oder graphische Interpolation diejenige Konzentration findet, welche dem gemessenen Werte entspricht. Diese Methode der Löslichkeitsbestimmung ist in vielen Fällen die einzig anwendbare. Sie erfordert, insbesondere bei sehr schwer löslichen Salzen (z. B. AgBr, AgI), außerordentliche Vorsichtsmaßregeln.[5] Die mit Vorsichtsmaßregeln gefundenen Werte stimmen gut mit den nach anderen Methoden bestimmten überein.

Die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur läßt sich nach dieser Methode ebenfalls bestimmen. Die gefundenen Temperaturkoeffizienten stimmen qualitativ und auch angenähert quantitativ mit den aus den Fällungswärmen berechneten überein.

---

[1] Vgl. S. LUSSANA, Atti Trat. Venet. (7) **4.** 1893; Nuov. Cim. (3) **36.** 41. 1894; Atti Acad. di Siena (4) **7.** 12. 1895. C. DEGUISNE, WIED. Ann. **52.** 604. 1894; Nuov. Cim. (4) **1.** 59. 1895. T. GNESETTO, Atti Ist. Venet. **59.** (2) 987. 1900. G. CARRARA u. M. LEVI, Gazz. chim. **32.** II. 36. 1902. M. PACHER, Atti Ist. Venet. **58.** (2) 785. 1899; Nuov. Cim. (4) **10.** 435. 1899. — [2] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **6.** 28. 1879. — [3] C. HEIM, ibid. **27.** 643. 1886. — [4] E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **31.** 164. 1899. H. DAWSON und P. WILLIAMS, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 141. 1899. — [5] Vgl. insbesondere F. KOHLRAUSCH, Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 197. 1903. W. BÖTTGER, ibid. **45.** 521. 1903.

Auf Salze, die beim Auflösen hydrolytisch gespalten werden, ist das Verfahren der Löslichkeitsbestimmung nicht anwendbar.

Ebenso ist zu beachten, daß die Konzentration und mithin auch die Leitfähigkeit einer gesättigten Lösung von der Korngröße des Bodenkörpers abhängt.[1]

Einfluß von nichtelektrolytischen Zusätzen auf die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen.

Durch Zusatz nicht allzu großer Mengen von Nichtelektrolyten nimmt die Leitfähigkeit wässeriger Lösungen im allgemeinen ab. Dies ist zum Teil der Abnahme der Dissoziation, zum Teil der Verminderung der Beweglichkeit zuzuschreiben. Bei stark dissoziierten Elektrolyten tritt der zweite Umstand in den Vordergrund, denn die Beeinflussung ist unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten (STEPHAN, LENZ, ARRHENIUS)[2], woraus zu schließen ist, daß der Dissoziationsgrad sich nicht wesentlich ändert. In konzentrierten Lösungen bezw. bei schwach dissoziierten Elektrolyten tritt indes auch eine bedeutende Änderung des Dissoziationsgrades ein (WAKEMAN).[3]

Von der Natur des starken Elektrolyten ist die Beeinflussung ziemlich wenig abhängig, wenn man Elektrolyte mit Ionen von gleicher Wertigkeit vergleicht. Dagegen übt die Natur des zugesetzten Stoffes einen bedeutenden Einfluß aus.

Mit steigendem Zusatz nimmt die Abnahme der Beweglichkeit zu, jedoch langsamer als proportional; nach ARRHENIUS stellt eine quadratische Funktion das Verhalten mit guter Annäherung dar[4]: $\varkappa = \varkappa_0 (1 - \alpha x/2)^2$, d. h. die Zunahme des Widerstandes ist angenähert proportional der Konzentration des Zusatzes (LENZ), da $1/(1 - \alpha x/2)^2$ angenähert $= 1 + \alpha x$; hier bedeutet $\varkappa_0$ die ursprüngliche Leitfähigkeit, $\varkappa$ die nach Zusatz von x Volumteilen Fremdstoffe.

Unter der Voraussetzung, daß die von LENZ für alkoholisch-wässerige Jodkaliumlösungen gefundene Unabhängigkeit der Überführungszahl auch für andere Zusätze gilt, berechnet ARRHENIUS folgende Tabelle der prozentischen Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit durch Zusatz von 1 Volumprozent des Nichtelektrolyten.

	Aceton	Methyl-alkohol	Äther	Äthyl-alkohol	Isopropyl-alkohol	Rohr-zucker
Einwertige Ionen	1,62	1,75	1,99	2,34	2,56	2,99
Zweiwertige Kationen	1,73	1,86	2,21	2,89	2,85	3,21
Zweiwertige Anionen	2,14	2,06	2,27	2,65	2,95	3,64
Wasserstoffion	1,54	1,59	1,55	1,77	1,91	2,32
Hydroxylion	—	—	—	1,76	1,87	—

Die Reihenfolge der Beeinflussung der Beweglichkeit geht parallel mit der Beeinflussung der inneren Reibung von Wasser durch Zusätze. Zusätze, die zähe Lösungen ergeben (Zucker, Glyzerin), ergeben auch die größte Erniedrigung der Beweglichkeit (STEPHAN, ARRHENIUS, MASSOULIER).[5]

[1] G. HULETT, Ztschr. f. phys. Chem. **37.** 385. 1901. — [2] C. STEPHAN, WIED. Ann. **17.** 673. 1882. R LENZ, Mém. Acad. St. Petersb. **30.** Nr. 9. 1882. SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **9.** 487. 1892. Ferner R. I. HOLLAND, WIED. Ann. **50.** 261. 1893. N. STRINDBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 161. 1894. P. WALDEN, ibid. **15.** 205. 1894. E. COHEN, ibid. **25.** 1. 1898. J. WALKER und F. HAMBLY, Journ. Chem. Soc. **71.** 61. 1897. Über Abweichungen siehe W. A. ROTH, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 209. 1902. — [3] A. J. WAKEMAN, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 49. 1893. J. WALKER u. F. HAMBLY, l. c. — [4] Vgl. indes ROTH, l. c. — [5] P. MASSOULIER, C. R. **130.** 773. 1900.

Diese Beziehung zur inneren Reibung scheint indessen nur für gelöste Kristalloide zu gelten. Gelöste Kolloide verringern die Fluidität im allgemeinen viel stärker als die Leitfähigkeit, denn selbst gelatinierte Lösungen leiten nur wenig schlechter als wässerige. So fand z. B. LEVI[1] für eine $\frac{1}{320}$ n KJ-Lösung die spezifische Leitfähigkeit:

in Wasser	in 0,6 % Gelatinegallerte	in 1 % Agargallerte	in 1,57 % Kieselsäuregallerte
139,2	136,6	139,2	138,2

In konzentrierteren Gelatinegallerten ist allerdings die Leitfähigkeit erheblich verringert (E. WIEDEMANN, V. TIETZEN-HENNIG, LÜDEKING).[2]

Anomalien. Die obigen einfachen Beziehungen gelten nur dann, wenn keine chemische Wechselwirkung zwischen dem gelösten Elektrolyten und dem Zusatz anzunehmen ist. Tritt dagegen eine solche ein, so können die Leitfähigkeitsdepressionen viel größer ausfallen, andererseits können aber auch Leitfähigkeitszunahmen eintreten.

Für den ersten Fall können als Beispiele die starken Leitfähigkeitsdepressionen dienen, die z. B. Silbernitrat durch Zusatz von Harnstoff[3], oder Alkalilauge durch Zusatz von Zuckerarten[4] bezw. Wasserstoffperoxyd[5] erleidet.[6]

Zu dem anderen Fall gehören die von MANGANINI[7] studierten Mischungen von Borsäure mit hydroxylhaltigen Aldehyden (z. B. Zuckerarten). Aus der sehr schlecht leitenden Borsäure entsteht durch Zusatz des Nichtelektrolyten hierbei eine relativ gut leitende komplizierte Verbindung.

Während bei den normalen Fällen die Leitfähigkeitserniedrigung durch den Zusatz ziemlich unabhängig von der Konzentration ist, so kann beim Vorhandensein chemischer Einwirkungen der Einfluß der Verdünnung groß sein; nach HANTZSCH kann dies als Kriterium dafür dienen, daß eine chemische Wechselwirkung stattgefunden hat.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit in wässerigen Lösungen mit Zusätzen liegen nur wenige Untersuchungen vor. Im allgemeinen ist der Temperaturkoeffizient angenähert derselbe wie in rein wässerigen Lösungen. Bei Zusätzen wie Zucker bezw. Glyzerin, die eine starke Erhöhung der inneren Reibung bedingen, ist der Temperaturkoeffizient viel größer. So fand DI CIOMMO[8] für Alkalien, W. STARK[9] für Lösungen von Ammoniumchlorid und Kupfersulfat in Glyzerin-Wassergemischen, Temperaturkoeffizienten, die mit steigendem Glyzeringehalt stark zunahmen und bei fast reinem Glyzerin bis 7 mal so groß, wie die für rein wässerige Lösungen gefundenen Werte waren.[10]

Umgekehrt kann der Temperaturkoeffizient auch abnorm kleine Werte annehmen. MANGANINI[11] z. B. fand für die Gemenge von Borsäure mit den Zuckerarten Temperaturkoeffizienten, die bei gewissen Konzentrationsverhältnissen sogar negativ waren.

Es sei an dieser Stelle hervorgehoben, daß — insbesondere in der Klasse, die im obigen Anomal genannt worden ist — eine strenge Scheidung von elektrolytischen und nicht elektrolytischen Zusätzen nicht gut durchführbar ist, denn viele von den hier als Nichtelektrolyte bezeichneten Stoffen besitzen eine wenn

---

[1] M. G. LEVI, Gazz. chim. **30.** II. 64. 1900. — [2] E. WIEDEMANN, WIED. Ann. **20.** 537. 1883. B. v. TIETZEN-HENNIG, ibid. **35.** 467. 1888. CH. LÜDEKING, ibid. **37.** 172. 1889. — [3] A. HANTZSCH, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 332. 1900. — [4] H. TREY, Ztschr. f. phys. Chem. **22.** 424. 1897. C. KULLGREN, ibid. **37.** 613. 1901. C. MARTIN u. O. MASSON, Journ. Chem. Soc. **79.** 707. 1901. — [5] H. CALVERT, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 513. 1901. — [6] Vgl. ferner M. LE BLANC und A. NOYES, Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 385. 1890. H. DAWSON, Journ. Chem. Soc. **77.** 238. 1900. CH. J. FOX, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 458. 1902. — [7] G. MANGANINI, Gazz. chim. **2.** 8. 9. 1891; Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 281. 1893. L. KAHLENBERG u. O. SCHREINER, ibid. **20.** 547. 1896. MONTANI, ibid. **38.** 380. 1901. — [8] G. DI CIOMMO, Nuov. Cim. (5) **2.** 81. 1901. — [9] W. STARK, Beibl. **25.** 713. 1901. — [10] Vgl. auch CH. LÜDEKING, l. c. (Gelatine). — [11] G. MANGANINI, Gazz. chim. **2.** 9. 1891.

auch äußerst geringe Leitfähigkeit. So z. B. ist Harnstoff eine, wenn auch sehr schwache Base bezw. Säure, die Zuckerarten und Wasserstoffsuperoxyd sind sehr schwache Säuren u. s. w. Es sei deshalb auch auf die p. 420 zusammengestellte Literatur verwiesen.

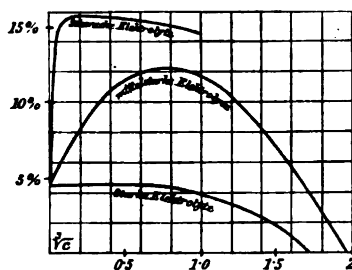
Über den Einfluß von festen bezw. pulverförmigen Nichtleitern (Sand, Gips, Blutkörperchen) auf das Leitvermögen wässeriger Elektrolyte siehe BEETZ[1], v. TIETZEN-HENNIG[2], OKER-BLOM[3]. Über die Leitung von Niederschlagsmembranen siehe OSTWALD[4], TAMMANN.[5]

Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen.

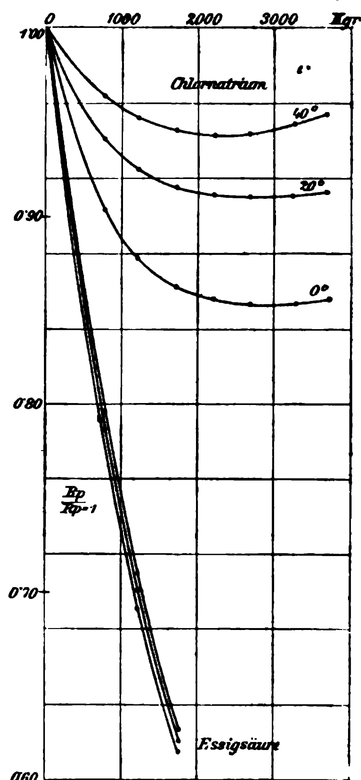
Der Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen wässeriger Elektrolyte wurde wiederholt untersucht.[6] Am erschöpfendsten sind die Untersuchungen von FANJUNG, TAMMANN, sowie TAMMANN und BOGOJAWLENSKY. FANJUNG untersuchte hauptsächlich die Änderung der elektrolytischen Dissoziationskonstanten schwacher Säuren (p. 412) mit dem Druck. Auf thermodynamischem Wege hatte hierfür PLANCK[7] die Formel abgeleitet

$$\left(\frac{d\ln k}{dp}\right)_T = \frac{\Delta V}{RT} \, .$$

In dieser Formel bedeutet k die elektrolytische Dissoziationskonstante, p den Druck, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur und ΔV die Dissoziationskontraktion, d. h. die Volumabnahme einer Lösung, welche beim Übergang von einem Mol des undissoziierten Stoffes in seine Ionen eintritt. ΔV läßt sich aus dem Unterschiede der Volumänderungen bei der Neutralisation starker und schwacher Säuren be-



Figur 145.



Figur 146.

stimmen und ist in allen bisher beobachteten Fällen positiv, d. h. bei der Dissoziation tritt eine Volumverringerung ein. Übereinstimmend damit fand FANJUNG

---

[1] W. v. BEETZ, WIED. Ann. **26.** 20. 1884. — [2] B. v. TIETZEN-HENNIG, ibid. **35.** 467. 1888. — [3] M. OKER-BLOM, Archiv für die gesamte Physiologie **79.** 111. 510; **81.** 167. 1900. — [4] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 71. 1890. — [5] G. TAMMANN, ibid. **6.** 237. 1890. — [6] J. FINK, WIED. Ann. **26.** 481. 1885. J. FANJUNG, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 673. 1894. B. PIESCH, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. **103.** 784. 1894. S. LUSSANA, Nuov. Cim. (4) **2.** 263. 1895; (4) **5.** 357. 441. 1897. G. TAMMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **17.** 725. 1895. G. TAMMANN u. A. BOGOJAWLENSKY, ibid. **27.** 457. 1898. G. TAMMANN, WIED. Ann. **69.** 767. 1899. G. FOUSSEREAU, C. R. **104.** 1161. 1887. C. BARUS, Amer. Journ. of Science **40.** 219. 1890. — [7] M. PLANCK, WIED. Ann. **32.** 494. 1887; vgl. auch F. BRAUN, ibid. **30.** 250. 1887; Ztschr. f phys. Chem. **1.** 259. 1887.

auch stets eine Zunahme der Dissoziationskonstante mit dem Druck. Auch quantitativ stimmen die indirekt und direkt hestimmten Werte von ΔV gut überein.

Nach TAMMANN, sowie TAMMANN und BOGOJAWLENSKY, die eine große Anzahl von Elektrolyten (stark-, mittelstark- und schwachdissoziierte) bei verschiedenen Konzentrationen und bei Drucken bis zu 4000 Atmosphären auf ihr Leitvermögen untersuchten, kann man den Druckkoeffizienten der Leitfähigkeit in einzelne Summanden zerlegen: Änderung des Dissoziationsgrades bezw. der Dissoziationskonstante, Änderung des Volums, Änderung der Beweglichkeit und bei verdünnten Lösungen noch Änderung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels. Die Einzelsummanden lassen sich getrennt zum Teil theoretisch, zum Teil experimentell bestimmen, wobei die Abnahme der Beweglichkeit gleich der Abnahme der Fluidität durch Druck (COHEN) gesetzt wird. Ihre Summe stimmt mit dem experimentell gefundenen genügend überein. Der Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen in seiner Abhängigkeit von Konzentration, Dissoziationsgrad und Temperatur läßt sich nach TAMMANN am besten aus den Diagrammen Figur 145 und 146 ersehen.

Figur 145 stellt die prozentische Zunahme der Leitfähigkeit für 500 Atmosphären Druckzunahme dar; Figur 146 den Widerstand unter Druck. Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, überwiegt bei stark dissoziierten Elektrolyten, insbesondere bei größeren Konzentrationen, bald die Verkleinerung der Beweglichkeit den Einfluß der vergrößerten Volumkonzentration, während bei schwachen Elektrolyten in erster Linie die Vergrößerung der Dissoziation von Einfluß ist.

Sonstige Einflüsse auf das Leitvermögen.

Einfluß der Bewegung auf das Leitvermögen von Elektrolyten. BOSI glaubte einen Unterschied zwischen dem Widerstand ruhender und strömender Elektrolyte gefunden zu haben. Seine Versuchsergebnisse wurden von HALL, AMERIO und NABL nicht bestätigt.

J. BOSI, Nuov. Cim. (4) **5.** 249. 1897. — E. H. HALL, Phys. Rev. **38.** 246. 1898; zit. nach Jahrb. d. Elektrochem. **1898.** 47. — J. NABL, Wien. Anz. **1899.** 356.

Einfluß des Magnetismus auf das Leitvermögen. Ein solcher ist von NEESEN und BAGARD behauptet worden. MELANI konnte dagegen einen Einfluß nicht konstatieren.

F. NEESEN, WIED. Ann. **23.** 482. 1884. Die Versuchsergebnisse lassen indes, wie der Verfasser selbst angibt, auch eine andere Deutung zu. — G. MELANI, Nuov. Cim. (4) **6.** 191. 1897. — H. BAGARD, C. R. **129.** 152. 1899.

Im Anschluß an das Obige sei die Literatur über das Hallphänomen bei Elektrolyten kurz erwähnt. Die Theorie ist von WIND und VAN EVERDINGEN gegeben. Die Theorie ergibt einen ca. 10^6 Mal so kleinen Wert für den Halleffekt, als BAGARD beobachtet hat.

WIND, Verhandl. kon. Akad. Wet. Amsterdam (1) **5.** 499. 1896. — VAN EVERDINGEN, Diss. Leiden 1897; Versl. Natuurk. kon. Akad. Wet. Amsterdam **28.** 46. 1898. — BAGARD, C. R. **122.** 77, 1896. — FLORIO, Nuov. Cim. (4) **4.** 106. 1896. — CHIAVASSA, ibid. (4) **7.** 296. 1898. — BAGARD, ibid. (4) **7.** 187. 1898.

Einfluß von Zeit und Licht auf das Leitvermögen. Manche Elektrolyte zeigen beim Lösen, Verdünnen, Vermischen u. s. w. keine momentane Einstellung des definitiven Wertes des Leitvermögens. In allen derartigen Fällen sind langsam stattfindende chemische Vorgänge anzunehmen.[1] Licht beschleunigt

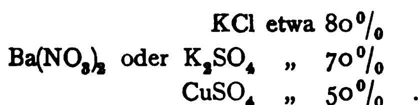
[1] Vgl. z. B. F. KOHLRAUSCH, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 773. 1893. H. M. GOODWIN, ibid. **21.** 1. 1896. A. WERNER u. A. MIOLATI, ibid. **21.** 225. 1896. W. R. WHITNEY, ibid. **20.** 40. 1896. A. HANTZSCH, Ber. d. chem. Gesellsch. **35.** 210. 1902. G. FOUSSEREAU, C. R. **104.** 1161. 1887. C. F. LINDSAY, sowie H. C. JONES u. B. P. CALDWELL, Amer. chem. Journ. **25.** 62. 349. 1901.

häufig derartige Reaktionen[1] und soll nach GIBSON[2] stets in dem Sinne wirken, daß die Leitfähigkeit eine Zunahme erfährt. Ob Belichten (auch mit Röntgenstrahlen) auch eine reversible Leitfähigkeitszunahme veranlassen kann, erscheint zweifelhaft.[3]

Beziehung der Leitfähigkeit wässeriger Lösungen zu anderen Eigenschaften.

Chemische Natur. Sowohl die Dissoziation, wie die Ionenbeweglichkeit eines Elektrolyten stehen in ausgesprochener Beziehung zu seiner chemischen Natur.

Die Dissoziation von Neutralsalzen ist, wie bereits p. 394 erwähnt wurde, in erster Linie eine Funktion der Wertigkeit beider Ionen (F. KOHLRAUSCH, OSTWALD, WALDEN).[4] Sie beträgt in 0,1 Äquivalent normalen Lösungen für Salze vom Typus:



KCl etwa 80 %

$Ba(NO_3)_2$ oder K_2SO_4 „ 70 %

$CuSO_4$ „ 50 % .

Ausnahmen mit wesentlich kleinerer Dissoziation bilden die Haloidverbindungen des Zinks, Kadmiums und vor allem des zweiwertigen Quecksilbers, ferner das Eisenfluorid.[5]

Es macht sich ferner deutlich der Einfluß der Natur des Anions und Kations bemerkbar: die Dissoziation analoger Salze ist im allgemeinen um so größer, je weiter voneinander entfernt in der elektrochemischen Spannungsreihe Anion und Kation stehen (OSTWALD, ABEGG und BODLÄNDER).[6] Mit abnehmender Tendenz normal dissoziierte Salze zu geben, steigt die Tendenz zur Bildung komplexer Ionen (ABEGG und BODLÄNDER).

Bei organischen Säuren hat OSTWALD[7] mannigfache Beziehungen zwischen Dissoziationskonstante und chemischer Konstitution erkannt. Besonders ausgeprägt ist der Einfluß von Substitutionen: „negative" Substituenten (Haloide, NO_2, HO u. s. w.) vergrößern die Dissoziationskonstante, „positive", wie NH_2, verringern sie.

Über den amphoteren, d. h. gleichzeitig basischen und sauren Charakter von Säurederivaten mit positiven Gruppen siehe BREDIG, WINKELBLECH.[8]

Auch die Beweglichkeit der Ionen hängt von der Natur derselben ab. Bei den elementaren Ionen ist sie eine ausgesprochen periodische Funktion der Verbindungsgewichte (BREDIG).[9] Bei komplizierteren Ionen, insbesondere organischen, nimmt mit steigendem Verbindungsgewicht die Beweglichkeit ab. Bei isomeren Ionen ist sie (angenähert BREDIG) gleich (OSTWALD).[10] Bei organischen

---

[1] F. KOHLRAUSCH, Verh. deutsch. physik. Ges. **1.** 259 und Ztschr. f. phys. Chem. **33.** 257. 1900. — [2] J. GIBSON, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 349. 1897. — [3] J. A. CUNNINGHAM, Proc. Cambr. Soc. **11.** 431. 1902. K. REGNER, Physikal. Ztschr. **4.** 862. 1903. Vgl. auch L. GRAETZ, DRUDES Ann. **1.** 530. 1900. J. C. BEATTI u. M. SMOLUCHOWSKI DE SMOLAN, Phil. Mag. **43.** 418. 1897. — [4] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **26.** 161. 1885; **66.** 185. 1898. W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 74. 1887. P. WALDEN, ibid. **1.** 529. 1887; **2.** 49. 1888. — [5] W. HITTORF, POGG. Ann. **106.** 513. 1859. O. GROTRIAN, WIED. Ann. **18.** 177. 1883. F. J. WERSHOFEN, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** 481. 1890. H. MORSE, ibid. **41.** 709. 1902. M. SHERILL, ibid. **43.** 705. 1903. PETERS, ibid. **26.** 193. 1898. — [6] W. OSTWALD, Lehrb. d. Allgem. Chemie II. (2) p. 791. R. ABEGG und G. BODLÄNDER, Ztschr. f. anorg. Chemie **20.** 471. 1899. — [7] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **3.** 170. 369. 1889. — [8] G. BREDIG, ibid. **13.** 289. 1894. C. WINKELBLECH, ibid. **36.** 587. 1901. — [9] G. BREDIG, ibid. **13.** 191. 1894. — [10] W. OSTWALD, ibid. **2.** 840. 1888; Lehrb. d. Allg. Chem. II. (2) p. 675.

Ionen, die aus mehr als 12 Atomen bestehen, ist die Beweglichkeit unabhängig von der Zusammensetzung nur noch eine eindeutige Funktion der Atomzahl (OSTWALD).[1]

Über den Einfluß von Substituenten auf die Beweglichkeit vgl. BREDIG, OSTWALD, WEGSCHEIDER.[2]

Innere Reibung. Beziehungen zwischen elektrolytischem Widerstand und der inneren Reibung sind bereits 1856 von WIEDEMANN[3] vermutet worden. Ein allgemeiner Parallelismus zwischen diesen beiden Größen ist nach den Untersuchungen WIEDEMANNS und GROTRIANS[4] unzweifelhaft vorhanden, nicht aber eine strenge Proportionalität. Nach GROTRIAN liegt der Parallelismus hauptsächlich in den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und der Fluidität insofern, als beide Temperaturkoeffizienten bei verschieden konzentrierten Lösungen denselben Verlauf und nahezu denselben Wert haben.

Besonders deutlich tritt nach EULER[5] diese Beziehung für die einzelnen Ionen hervor. Löst man in Wasser die Stoffe A, B .... zu den Konzentrationen C_A, C_B .... auf, so ist nach ARRHENIUS die innere Reibung der Lösung, bezogen auf Wasser, $H = a^{C_A} \times b^{C_B}$ ...., wo a, b ... die Reibungskonstanten der Stoffe A, B ... sind. Für eine Lösung eines binären Elektrolyten ist die Reibung $H = S^{C(1-\gamma)}(K \cdot A)^{C\gamma}$, wo S, K, A die Reibungskonstanten des undissoziierten Salzes, des Kations und des Anions sind, C die gesamte Konzentration, γ den Dissoziationsgrad des Elektrolyten bedeuten. S und $(A \cdot K)$ lassen sich aus Reibungsmessungen an verschieden konzentrierten Lösungen bestimmen. Da $A \cdot K$ im allgemeinen um so größer ist, je geringer die molekulare Leitfähigkeit des betreffenden Salzes ist, so nimmt EULER an, daß auch A und K einzeln dieselbe Funktion der Beweglichkeit des betreffenden Anions bezw. Kations sind, also z. B. für Kaliumion und Chlorion gleich sind. Unter dieser Voraussetzung berechnet EULER die Reibungskonstanten für die übrigen Ionen und erhält folgende Werte:

	Elektrolytische Beweglichkeit bei 25°	Reibungs konstante 25°		Elektrolytische Beweglichkeit bei 25°	Reibungs-konstante 25°
Li	39,6	1,150	NH_4	74,4	0,963
Na	51,0	1,091	K	74,5	0,962
½ Mg	54,3	1,048	Cl	75,3	0,962
½ Cu	57,3	1,036	Rb	77,7	0,958
½ Ca	60,5	1,027	Br	77,8	0,946
½ Sr	61,6	1,018	Cs	78,3	0,949
Ag	62,9	1,059 (!)	½ SO_4	79,7	0,947
½ Ba	65,8	1,003	OH	196	1,151
NO_3	70,7	0,920 (!)	H	352	1,069

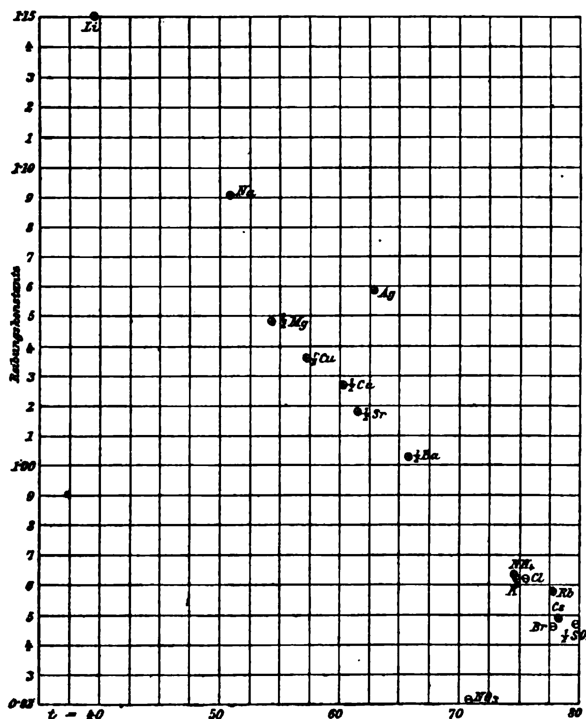
Trägt man die erhaltenen Zahlen in ein Koordinatennetz ein (Abszisse: = elektrolytische Beweglichkeit; Ordinate = Reibungskonstante), so sieht man, daß die meisten Punkte einer einzigen Kurve angehören. Ausnahmen bilden: Ag, NO_3, OH und H.

Auch die neueren Untersuchungen von KOHLRAUSCH (s. p. 424) führen zu demselben Resultat. Ebenso führen die Untersuchungen über den Einfluß von Zusätzen auf das Leitvermögen zu dem Resultat, daß gelöste (nicht kolloidale) Stoffe das Leitvermögen meist um so stärker verringern, je stärker sie die innere Reibung erhöhen (ARRHENIUS, MASSOULIER u. a.). Wie schon erwähnt,

[1] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 840. 1888; Lehrb. d. Allgem. Chem. II. (2) 675. — [2] R. WEGSCHEIDER, Wien. Monatshefte **23.** 599. 1900. — [3] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **99.** 177. 1856. — [4] O. GROTRIAN, ibid. **157.** 130. 1876; **160.** 238. 1877; WIED. Ann. **8.** 529. 1879. — [5] H. v. EULER, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 536. 1898.

tritt gerade bei gemengten Lösungsmitteln der Parallelismus zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Fluidität und der Leitfähigkeit besonders deutlich hervor. Vgl. p. 431.

KOHLRAUSCH[1] hat auf eine quantitative Übereinstimmung zwischen der Größenordnung der Reibungswiderstände, welche die Ionen bei ihrer Fortbewegung zu überwinden haben, und der Reibungswiderstände, welche die Zähigkeit bedingen, hingewiesen. Auf Grund von Betrachtungen von HAGENBACH berechnet KOHLRAUSCH aus den Koeffizienten der inneren Reibung von Wasser, daß die Kraft, welche erforderlich ist, um ein Mol (18 g) Wasser in eine Schicht von molekularer Dicke aufgelöst durch Wasser hindurch mit der Geschwindigkeit 1 cm·sec^{-1} zu bewegen,



Figur 147.

$$2{,}3 \times 10^{14} \text{ Dynen}$$

beträgt. Andererseits läßt sich nach KOHLRAUSCH aus den absoluten Beweglichkeiten, p. 400, die Kraft berechnen, welche einem Grammion die Geschwindigkeit 1 cm·sec^{-1} erteilen würde. Die absoluten Geschwindigkeiten $L^+ U$ und $L^- V$ werden den Ionen durch ein Potentialgefälle von 1 Volt pro Zentimeter erteilt. Um den Ionen die absolute Geschwindigkeit 1 cm·sec^{-1} zu erteilen, müßte man ein Potentialgefälle von $1/L^+$ (bezw. $1/L^-$) Volt·cm^{-1} anwenden. Da jedes einwertige Ion mit der Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs verbunden sich fortbewegt, so wäre hierzu über die Strecke 1 cm die Energiemenge von $1/L \times 96\,540$ Volt Coulombs oder dauernd die Kraft $1/L \times 96\,540 \times$ Volt $\times$ Coulomb $\times$ cm^{-1} erforderlich. Da 1 Volt·Coulomb = 1 Joule = 10^7 Erg beträgt, so wäre der obige Ausdruck in absolutem Maße gleich $1/L^+ \times 9{,}65 \times 10^{11}$ Dynen bezw. $1/L^- \times 9{,}65 \times 10^{11}$ Dynen.

Da nach p. 400 die absoluten Beweglichkeiten der Ionen zwischen den Werten 0,003 (für Wasserstoff) und 0,0003 (Acetion) liegen, so liegen die erforderlichen Kräfte zwischen

$$3{,}2 \times 10^{14} \text{ Dynen} \quad \text{und} \quad 3{,}2 \times 10^{15} \text{ Dynen} \quad ,$$

haben also die gleiche Größenordnung wie der aus den Reibungsversuchen gefundene Wert.

Leitfähigkeit und Diffusion. Schon GROTRIAN[2] und WIEDEMANN[3] haben darauf hingewiesen, daß die elektrolytische Leitfähigkeit zur Diffusion in einer weit näheren Beziehung stehen müsse, als zur Fluidität. In der Tat zeigten Ver-

[1] F. KOHLRAUSCH. Götting. Nachr. **1879.** 1; WIED. Ann. **6.** 196. 1879. — [2] O. GROTRIAN, l. c. — [3] G. WIEDEMANN, l. c.

suche von LENZ[1] bei verschiedenen Lösungsmitteln und Salzen (mit Ausnahme von CdJ_2) eine fast vollkommene Proportionalität zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Leitvermögen.

Diese Tatsachen hat erst im Jahre 1888 NERNST[2] durch seine auf den Begriff des osmotischen Druckes aufgebaute Theorie der Diffusion — insbesondere von Elektrolyten — erklärt. Die genaue Theorie kann hier nicht entwickelt werden, es sollen nur die Grundvorstellungen gegeben werden. Wenn die Konzentrationen der beiden Ionen vollkommen unabhängig wären, so würde ein vollkommen dissoziierter Elektrolyt sich bei der Diffusion wie ein Gemenge verhalten: der rascher diffusierende Bestandteil würde vorauseilen, der langsamere zurückbleiben. Es würde eine teilweise Trennung der Bestandteile eintreten. Bei der Diffusion der beiden Ionen eines Elektrolyten kann dagegen eine derartige Trennung in meßbarer Weise nicht eintreten, weil sie mit einer gleichzeitigen Trennung der Elektrizitäten verknüpft wäre. Hierdurch würde das voraneilende Ion elektrostatisch zurückgezogen, das zurückeilende beschleunigt werden, so daß schließlich beide Ionen trotz ihrer verschiedenen Beweglichkeit doch gleich rasch fortschreiten. Eine spurenhafte Trennung läßt sich trotzdem aus dem Vorhandensein eines Potentialgefälles nachweisen. Der auf das langsame Ion beschleunigende, auf das raschere Ion verzögernde Einfluß dieses Potentialgefälles superponiert sich über den Einfluß des Gefälles des osmotischen Druckes. Formuliert man diese Beziehungen quantitativ und drückt den Diffusionskoeffizienten D in den üblichen Einheiten (Tag, Zentimeter) aus, so erhält man nach NERNST für einen vollständig dissoziierten, aus einwertigen Ionen bestehenden Elektrolyten

$$D = 0{,}0447 \times \frac{l_k l_a}{l_k + l_a} [1 + 0{,}0034 (t - 18)] \quad ,$$

wo l_k bezw. l_a die elektrolytische Beweglichkeit des Kations bezw. Anions bei der Temperatur t nach p. 396 bedeuten.

Folgende Tabelle gibt ein Beispiel für die Übereinstimmung.

Elektrolyt	D beob. 18°	D ber. 18°	Elektrolyt	D beob. 18°	D ber. 18°
HCl	2,30	2,43	$NaNO_3$ . . .	1,03	1,13
HNO_3	2,22	2,26	NaCOOH . .	0,95	1,02
KOH	1,85	2,07	$NaCH_3COO$ . .	0,78	0,88
NaOH	1,40	1,55	NH_4Cl. . . .	1,33	1,44
NaCl	1,11	1,18	KNO_3. . . .	1,30	1,39

Auch in anderen Punkten ist die Theorie durch den Versuch weitgehend bestätigt worden. Beispielsweise haben sich die komplizierten Fälle der Diffusion von Elektrolytgemischen (NERNST, ARRHENIUS), bezw. der Diffusion eines Elektrolyten), innerhalb der Lösung eines anderen rechnerisch behandeln lassen und experimentell eine Bestätigung der Rechnung ergeben.[3] In letzterem Falle ergibt die Theorie das durch den Versuch bestätigte interessante Resultat, daß die Diffusion eines Elektrolyten in der Lösung eines anderen Elektrolyten bald rascher, bald langsamer erfolgt, als in reinem Wasser. So z. B. diffundieren HCl und KOH in konzentrierten KCl-Lösungen rascher als in reinem Wasser, während umgekehrt $H_2Cr_2O_7$ in Wasser rascher als in konzentrierten Säurelösungen diffundiert.

[1] R. LENZ, Mém. Acad. St. Petersb. (7) **30.** 1882. — [2] W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 613. 1888; **4.** 129. 1889. Vgl. ferner SV. ARRHENIUS, ibid. **10.** 51. 1892. H. v. EULER, WIED. Ann. **63.** 273. U. BEHN, ibid. **61.** 54. 1897. — [3] R. ABEGG und E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 545. 1899.

Nernst zeigte ferner auf Grund seiner Theorie, daß die Reibungswiderstände, welche die sich unter dem Einfluß eines Potentialgefälles bewegenden Ionen zu überwinden haben, sehr angenähert von derselben Größenordnung sind wie die Reibungswiderstände, welche sich der Diffusion eines neutralen Stoffes unter dem Einfluß eines osmotischen Druckgefälles widersetzen. Er berechnet zu diesem Zweck die Kraft, welche erforderlich wäre, um ein Molekulargewicht eines Stoffes (Ion oder Nichtelektrolyt) mit der Geschwindigkeit 1 cm·sec^{-1} durch Wasser zu bewegen. Für die Ionen fanden wir p. 436 diese Kraft gleich

$$\frac{1}{U} 9{,}65 \times 10^{11} \text{ Dynen} \quad \text{bezw.} \quad \frac{1}{V} 9{,}65 \times 10^{11} \text{ Dynen} \quad ,$$

also für die einzelnen Ionen zwischen $3{,}2 \times 10^{14}$ und $3{,}2 \times 10^{15}$ Dynen.

Für Nichtelektrolyte berechnet Nernst diese Kraft zu

$$\frac{1{,}94}{D} (1 + 0{,}00367\, t) \times 10^{14} \text{ Dynen} \quad ,$$

wo D der Diffussionskoeffizient in den üblichen Einheiten ($\text{cm}^2 \times \text{Tag}^{-1}$), t die Celsiustemperatur darstellt. Da die Diffusionskoeffizienten der meisten neutralen Stoffe zwischen 0,4 und 2 liegen, so berechnen sich die Kräfte bei Zimmertemperatur zu rund

$$1 \text{ bis } 5 \times 10^{14} \text{ Dynen} \quad .$$

Insbesondere für Stoffe und Ionen von angenähert gleicher Zusammensetzung und Molekulargröße sind die Kräfte ebenfalls sehr angenähert gleich (Nernst, Euler), wie aus folgender Tabelle hervorgeht

	K in Dynen		K in Dynen
Acetion $C_2H_3O_2$ . .	$2{,}8 \times 10^{14}$	Essigsäure $C_2H_4O_2$	$2{,}4 \times 10^{14}$
Ammoniumion NH_4	$1{,}5 \times 10^{14}$	Ammoniak NH_3 .	$1{,}3 \times 10^{14}$

Elektrolytische Beweglichkeit und Wärmeleitungsvermögen. Bredig machte darauf aufmerksam, daß die Beweglichkeit der verschiedenen substituierten Ammoniumionen vollkommen parallel mit Wärmeleitfähigkeit der Dämpfe der entsprechenden Amine verläuft.

G. Bredig, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 228. 1896; ferner ibid. **23.** 545. 1897.

Leitfähigkeit und Kristallwassergehalt. Ein Zusammenhang zwischen Kristallwassergehalt eines festen Salzes und der Leitfähigkeit seiner Lösungen wurde von Bouty und Trötzsch vermutet.

E. Bouty, Ann. Chim. Phys. (6) **3.** 433. 1884. J. Trötzsch, Wied. Ann. **41.** 259. 1890.

Elektrolytische Leitung in wasserfreien Lösungen.

Wasser nimmt bezüglich der Fähigkeit, elektrolytisch leitende Lösungen zu bilden, eine exzeptionelle Stellung ein. Denn wenn auch — insbesondere in neuerer Zeit — eine Reihe von Lösungsmitteln entdeckt worden sind, welche diese Eigenschaft haben, so bestätigt sie sich doch meist nur gegenüber speziellen Elektrolyten. Auch in bezug auf die Einfachheit und Durchsichtigkeit der allgemeinen Beziehungen (Kohlrauschs Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit, Theorie von Arrhenius) nimmt Wasser als Lösungsmitel eine besondere Stellung ein.

Folgende Flüssigkeiten sind bisher auf ihre Fähigkeit gelöste Stoffe elektrolytisch zu dissoziieren untersucht worden. Die Bezeichnung stark bedeutet, daß die Leitfähigkeit der Lösungen von der gleichen Größenordnung ist wie die wässerigen, von gleicher Konzentration und Temperatur, mittel bedeutet rund

zehnmal geringere, schwach rund 100 mal geringere Leitfähigkeit. Diese Bezeichnungen können nur zu einer ganz rohen Klassifizierung dienen (s. w. u.).

1. Anorganisch.

	Ammoniak	NH_3	CADY, FRANKLIN u. KRAUS, GOODWIN u. THOMPSON, LEGRAND, SCHROEDER.[1]
stark	Hydrazin	N_2H_4	LOBRY DE BRUYN u. COHEN.
	Schwefeldioxyd	SO_2	WALDEN, WALDEN und CENTNERSZWER, HAGENBACH, EVERSHEIM.
	Salpetersäure	HNO_3	BOUTY.
mittel	Schwefelsäure	H_2SO_4	W. KOHLRAUSCH, WALDEN.
	Chlorsulfonsäure	$ClSO_3H$	WALDEN.
	Antimontrichlorid	$SbCl_3$	WALDEN.
	Arsentrichlorid	$AsCl_3$	WALDEN, KAHLENBERG u. LINCOLN.
	Arsentribromid	$AsBr_3$	WALDEN.
	Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	WALDEN.
schwach	Thionylchlorid	$SOCl_2$	WALDEN.
	Sulfurylchlorid	SO_2Cl_2	WALDEN.
	Schwefeldichlorid	SCl_2	WALDEN.
	Stickstoffdioxyd	N_2O_4	FRANKLAND u. FARMER.
	Phosphortrichlorid	PCl_3	WALDEN, KAHLENBERG u. LINCOLN.
	Phosphortribromid	PBr_3	WALDEN.
	Antimonpentachlorid	$SbCl_5$	WALDEN.
	Bortrichlorid	BCl_3	WALDEN.
nicht merklich	Wismuttrichlorid	$BiCl_3$	WALDEN.
	Siliciumchlorid	$SiCl_4$	WALDEN.
	Stannichlorid	$SnCl_4$	WALDEN, KAHLENBERG u. LINCOLN.
	Schwefeltrioxyd	SO_3	WALDEN.
	Brom	Br_2	WALDEN.
	Schwefelwasserstoff	H_2S	SKILLING.
	Nickelkolkohlenoxyd	$Ni(CO)_4$	MITTASCH.

2. Organisch.[2]

	Cyanwasserstoff	CENTNERSZWER, KAHLENBERG u. SCHLUNDT.
	Ameisensäure	ZAUNINOVICH-TESSARIN, CARRARA u. LEVI.
stark	Methylalkohol	HARTWIG, KABLUKOFF, CARRARA, ZELINSKY u. KRAPIWIN, VÖLLMER, DOM u. VÖLLMER, HOLLAND, HUMBURG, DENNHARDT, JONES u. LINDSAY, SCHALL, CATTANEO, KAHLENBERG u. LINCOLN, CARRARA u. LEVI, TREY.
	Aceton	CARRARA, LASZYNSKI, DUTOIT u. ASTON, DUTOIT u. FRIDERICH, KAHLENBERG u. LINCOLN
	Acetonitril	DUTOIT u. FRIDERICH, KAHLENBERG u. LINCOLN, CARRARA u. LEVI, SACKUR, COFFETTI
	Alkohole	VINCENTINI, HARTWIG, KABLUKOFF, CATTANEO, HOLLAND, VÖLLMER, SCHLAMP, WILDERMANN, ANDREWS und ENDE, CARRARA, COHEN, STARK, HANTZSCH u. SCHÜLER, DENNHARDT, CIOMNIO, SCHALL, ZELINSKY u. KRAPIWIN, WALKER u. HAMBLY, CARRARA u. LEVI, JONES u. LINDSAY, LINCOLN, COFFETTI, KOPPEL.
	Aldehyde, fett u. aromatisch	KAHLENBERG u. LINCOLN, EULER. WALDEN, COFFETTI, SACKUR.
mittel	Nitrile, fett u. aromatisch	DUTOIT u. ASTON, DUTOIT u. FRIDERICH, EULER, KAHLENBERG u. LINCOLN, WALDEN, COFFETTI.
	Pyridin	LASZYNSKI u. GORSKI, KAHLENBERG u. LINCOLN, CARRARA u. LEVI.
	Nitroderivate, fette u. aromatische	DUTOIT u. ASTON, EULER, KAHLENBERG u. LINCOLN, SACKUR, COFFETTI, BRUNER.
	Ketone, fette, aromatische und gemischte	DUTOIT u. ASTON, DUTOIT u. FRIDERICH, KAHLENBERG u. LINCOLN.
	Ester der stärkeren Sauerstoffsäuren	KAHLENBERG u. LINCOLN, WALDEN.

---

[1] Die blauen Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak scheinen metallisch zu leiten. Vgl. hierzu außer den oben zitierten Autoren noch FRENZEL, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 486. 1900. — [2] Vgl. die sehr vollständige Zusammenstellung bei P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **46**. 103. 1903.

	Amine, fette u. aromatische	KONOWALOW, FRANKLIN u. KRAUS, KAHLENBERG u. LINCOLN, KAHLENBERG u. RUHOFF, SACKUR, PATTEN.
schwach	Säuren, Säurechloride und Säureanhydride	VÖLLMER, EULER, SCHALL u. KLIEN, KAHLENBERG u. LINCOLN, JONES, KONOWALOW, SCHALL, CATTANEO, PATTEN.
	Phenole	KAHLENBERG u. LINCOLN, RIESENFELD.
	Ester schwacher Säuren	DUTOIT u. ASTON, KAHLENBERG u. LINCOLN.
nicht merklich	Äther, fett und gemischt	CATTANEO, KABLUKOFF, MALTBY, KAHLENBERG u. LINCOLN, LENZ, SCHALL, WALDEN.
	Sulfide, Rhodamide	WERNER, KAHLENBERG u. LINCOLN, KAHLENBERG.
	Halogensubstitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe	DUTOIT u. ASTON, KAHLENBERG u. LINCOLN, dagegen PLOTNIKOW.
	Kohlenwasserstoffe, fette, aromatische und gemischte	KABLUKOFF, DUTOIT u. ASTON, KAHLENBERG u. LINCOLN.
	Cyan	CENTNERSZWER.

Die bisherigen Messungen an nicht wässerigen elektrolytischen Lösungen haben folgende allgemeine Resultate ergeben (vergl. insbesondere WALDEN und CENTNERSZWER).

1. Bei gleicher Konzentration und Temperatur ist die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in wasserfreien Lösungsmitteln im allgemeinen kleiner als in Wasser. Ausnahmen bilden nur Aceton, Acetonitril, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Cyanwasserstoff. Die Lösungen in Schwefeldioxyd leiten zum Teil zweimal so gut, als wässerige; Lösungen in Ammoniak meistenteils zweimal, Lösungen in Cyanwasserstoff dreimal so gut wie ceteris paribus wässerige Lösungen.

2. Der Dissoziationsgrad ist — soweit sich beurteilen läßt — ceteris paribus in Wasser stets am größten. Vielleicht nähern sich die Dissoziationsgrade in Cyanwasserstoff denen in Wasser. Die großen Werte der Leitfähigkeit sind in erster Linie auf die große Beweglichkeit zu schieben.

3. Mit steigender Verdünnung nimmt im allgemeinen die molekulare Leitfähigkeit zu. Es sind indes auch Fälle bekannt, wo die molekulare Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung abnimmt.

4. In einigen Fällen (in Aceton, Alkoholen, Ammoniak, Cyanwasserstoff) scheint der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit praktisch erreicht zu sein. In den meisten Fällen dagegen ist eine Annäherung an den oberen Grenzwert noch nicht bemerkbar.

5. Die aus den Leitfähigkeiten einerseits, der Siedepunkts- bezw. Gefrierpunktsänderungen andererseits berechneten Dissoziationsgrade stimmen sehr häufig nicht überein.

6. Das KOHLRAUSCHsche Gesetz der unabhängigen Ionenbeweglichkeit ist daher meist gar nicht oder nur sehr angenähert erfüllt.

7. Die molekularen Leitfähigkeiten zeigen eine viel größere Mannigfaltigkeit als in wässerigen Lösungen. Während z. B. in Wasser die Halogensalze der Alkalien, des Ammoniaks und der substituierten Ammoniumbasen alle angenähert gleich gut leiten, ist in flüssigem Schwefeldioxyd die Leitfähigkeit des bestleitenden dieser Salze ca. 15 mal so groß wie die des schlechtestleitenden.

8. Eine ebenso große Mannigfaltigkeit zeigen die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit im Gegensatz zu Wasser. In Schwefeldioxydlösungen von 0^{0} bewegen sich die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Salze zwischen $+ 0{,}44$ und $- 0{,}35$ (in Wasser fast für alle Elektrolyte ca. $+ 0{,}02$). Durch diesen Umstand wird ein Vergleich zwischen verschiedenen Elektrolyten sehr erschwert, da gleiche Temperaturen keineswegs übereinstimmende Temperaturen sind. Der Temperaturkoeffizient steht (im Gegensatz zu wässerigen Lösungen) in keiner Beziehung zu der Leitfähigkeit.

9. Der Temperaturkoeffizient hängt sehr stark von der Temperatur ab: bei sehr niedrigen Temperaturen ist der Koeffizient durchweg positiv, bei hohen Temperaturen (in der Nähe der kritischen Temperatur) durchweg negativ. Dazwischen liegt eine Temperatur maximaler Leitfähigkeit, die in demselben Lösungs-

mittel von Elektrolyt zu Elektrolyt, von Konzentration zu Konzentration verschieden ist.

10. In der Nähe der kritischen Temperatur nimmt der Widerstand mit steigender Temperatur sehr stark zu. Bei und oberhalb der kritischen Temperatur ist die Leitfähigkeit unendlich klein (WALDEN und CENTNERSZWER), sehr klein, aber meßbar (MALTBY, FRANKLIN und KRAUS, HAGENBACH, EVERSHEIM).

11. Die Fähigkeit, leitende Lösungen zu bilden, hängt in hohem Maße auch von der Natur des gelösten Stoffes ab. So z. B. leiten in wasserfreien Lösungsmitteln einige Stoffe, die in Wasser Nichtleiter sind, ferner auch solche Anhydride, welche nur durch Addition von Wasser Ionen bilden dürften (vgl. insbesondere WALDEN, 1903). Diese und viele andere Tatsachen, z. B. abnorme Färbungen (vgl. ferner oben 1, 6), sprechen dafür, daß in vielen Fällen das Lösungsmittel mit dem gelösten Stoff chemisch reagiert. In vielen Fällen ist es in der Tat gelungen solche Additionsprodukte zu isolieren, wodurch ihre Existenz in der Lösung in meßbarem Betrage nicht unwahrscheinlich wird (vgl. z. B. WALDEN und CENTNERSZWER[1], WERNER). Oder aber man muß Ionen annehmen, die in wässerigen Lösungen unbekannt sind, z. B. Jodkationen.

12. Über die Ursache der „dissoziierenden Kraft", d. h. über den Zusammenhang der Fähigkeit einer Flüssigkeit, gelöste Stoffe in Ionen zu spalten, mit ihren sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden. Wie WALDEN und CENTNERSZWER mit Recht betonen, kann ein strenger Parallelismus zwischen dissoziierender Kraft und einer anderen Eigenschaft der Flüssigkeit nicht die Rede sein, allein schon aus dem Grunde, weil die Betätigung der dissoziierenden Kraft nicht bloß von dem Lösungsmittel, sondern auch von der speziellen Natur des gelösten Stoffes abhängt. Im folgenden sind daher die verschiedenen Ansichten nur kurz aufgezählt.[2]

a) Von dem Gedanken ausgehend, daß die elektrostatische Anziehung der entgegengesetzt geladenen Ionen um so kleiner ist, je größer die Dielektrizitätskonstante des zwischenliegenden Mediums ist, nahmen J. J. THOMSON[3] und NERNST[4] das Vorhandensein eines Parallelismus zwischen Dielektrizitätskonstante und dissoziierender Kraft an. Wegen des Parallismus zwischen Dielektrizitätskonstante und Verdampfungswärme kann man auch einen Parallismus dieser letzeren mit der dissoziierenden Kraft vermuten (BRÜHL[5]).

b) Von dem Gesichtspunkt, daß der Lösungs- bezw. Ionisierungsvorgang ein chemischer Vorgang ist, schreibt BRÜHL[6] nur solchen Lösungsmitteln ein Dissoziationsvermögen zu, deren Molekeln disponible chemische Valenzen enthalten. Dementsprechend können nur Verbindungen, die Elemente von wechselnder Valenz enthalten (O, N, S), ionisierend wirken.

c) Nach DUTOIT und ASTON können nur Stoffe, die im flüssigen Zustande polymerisiert sind, sich als Ionisatoren betätigen. Der Polymerisationsgrad ergibt sich bekanntlich aus dem Temperaturkoeffizienten der sogen. molekularen Oberflächenenergie.

d) Nach WALDEN und CENTNERSZWER ist die elektrolytsiche Leitfähigkeit an den flüssigen Zustand gebunden, da oberhalb der kritischen Temperatur die Leitfähigkeit jedenfalls außerordentlich klein wird. Dementsprechend nehmen sie an, daß zwischen der dissoziierenden Kraft und derjenigen Größe, welche für den flüssigen Zustand am charakteristischsten ist, nämlich der Oberflächenspannung, bezw. der „gehobenen Molekelzahl" ein Parallelismus besteht.

---

[1] P. WALDEN u. M. CENTNERSZWER, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 432. 1902. — [2] Vgl. P. WALDEN und M. CENTNERSZWER, Ztschr. f. anorg. Chem. **30.** 145; Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 513. 1902. — [3] J. J. THOMSON, Phil. Mag. (5) **36.** 320. 1893. — [4] W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 531. 1894. — [5] J. BRÜHL, ibid. **27.** 319. 1898. **30.** 1. 1899. — [6] Derselbe, l. c., ferner ibid. **18.** 514. 1895.

Literatur über Leitfähigkeit nicht wässeriger Lösungen.

1876. F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159.** 233. (SO_3 in H_2SO_4.)

1882. W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17.** 69. (SO_3 in H_2SO_4.) — Lenz, Petersb. Akad. d. Wiss. **30.** Nr. 9. Alkoholische und ätherische Lösungen.

1884. G. Vicentini, Atti Torino **19.** 711; ferner Beibl. **9.** 131. Alkoholische Lösungen.

1887. Hampe, Chemiker-Zeitung **11.** 816. Einige Chloride in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff. — Fitzpatrick, Phil. Mag. (5) **24.** 377. Alkoholische Lösungen.

1888. E. Bouty, C. R. **106.** 595. Lösungen in HNO_3. — Hartwig, Wied. Ann. **33.** 58; auch **43.** 839. 1891. Organische Säuren in Alkoholen.

1889. Kablukoff, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 429. HCl in verschiedenen Lösungsmitteln und Gemengen.

1893. Cattaneo, Acc. dei Lincei (5) **2.** I. 295; (5) **2.** II. 112. Lösungen in Alkohol, Glyzerin und Äther. — D. Konowalow, Wied. Ann. **49.** 733. Amine + Säuren. — Holland, Wied. Ann. **50.** 261. Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol, Zusätze. — O. Humburg, Ztschr. f. phys. Chem. **12.** 401. Methylalkohol.

1894. Völlmer, Wied. Ann. **52.** 328. Lösungen in Methyl- und Äthylalkohol. — Wildermann, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 231 u. 237. Alkoholische Lösungen. — A. Schlamp, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 273. Propylalkohol — C. Schall, ibid. **14.** 705; vgl. auch **19.** 700. Alkohole. — H. C. Jones, ibid. **13.** 429. Essigsäure. — G. Carrara, Gazz. chim. **24.** II. 504; Acc. Linc. (5) **3.** II. 383. Verschiedene organische Lösungsmittel.

1895. Andrews u. Ende, Ztschr. f. phys. Chem. **17.** 141. Amylalkohol. — Cattaneo, Acc. dei Linc. (5) **4.** II. 63. 73. 1895. Alkohole, Äther, Aceton, Essigsäure. — Laszynski, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 56. Aceton. — M. Maltby, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 133. Ätherische Lösungen bis zur kritischen Temperatur.

1896. Zanninovich-Tessarin, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 251. Ameisensäure. — Zelinsky u. Krapiwin, ibid. **21.** 35. Methylalkohol. — Carrara, ibid. **21.** 68; Gazz. chim. **26.** I. 119. Methylalkohol und Aceton.

1897. Carrara, ibid. **27.** I. 207. 422. Methylalkohol und Aceton. — Laszynski u. Gorski, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 290. Pyridin. — Cady, Journ. physical Chemistr. **1.** 707. Ammoniak. — Dutoit u. Aston, C. R. **125.** 240. Verschiedene organische Lösungsmittel. — Werner, Ztschr. f. anorg. Chem. **15.** 39. Methylsulfid. — E. Dorn u. Völlmer, Wied. Ann. **60.** 468. LiCl in Methylalkohol bis − 80°. — Cattaneo, Nuov. Cim. (4) **6.** 356. Mischungen von Alkohol und Äther. Negative Temperaturkoeffizienten. — J. Walker u. Hambly, Journ. Chem. Soc. **71.** 66. Alkohol. — H. Trey. Ztschr. f. phys. Chem. **22.** 424. Methylalkohol.

1898. E. Cohen, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 1. Alkohol. — Dutoit u. Friderich, Bull. Soc. Chim. (3) **19.** 321. Nitrile, Ketone. — C. Schall, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 256; **6.** 102. Organische Salze in ihren Säuren. — A. Hantzsch u. Davidson, Ber. chem. Ges. **31.** 1626. Alkohol. — M. I. Schröder, Lehrb. d. Elektrochem. **5.** 78. Ammoniak.

1899. Völlmer, Beibl. **23.** 1020. Essigsäure. — Dennhardt, Wied. Ann. **67.** 325. Fettsäuren und Salze in Alkoholen. — P. Walden, Ber. deutsch. chem. Ges. **32.** 2862. Schwefeldioxyd. — Kahlenberg u. Lincoln, Journ. phys. Chem. **3.** 12. Lincoln, ibid. 457. Zahlreiche organische Lösungsmittel. — Goodwin u. K. Thompson, Physic. Rev. **8.** 38. Ammoniak. — H. v. Euler, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 619. Verschiedene organische Lösungsmittel.

1900. E. Franklin u. Kraus, Amer. chem. Journ. **23.** 277; **24.** 83. Ammoniak und Methylamin. — A. Hagenbach, Physik. Ztschr. **1.** 481. Lösungen in Schwefeldioxyd bis zur kritischen Temperatur. — P. Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 209. Anorganische Lösungsmittel.

1901. A. Hagenbach, Drudes Ann. **5.** 276. Lösungen in Schwefeldioxyd bis kritisch. Temperatur. — P. Walden u. Centnerszwer, Acad. Petersb. (5) **5.** 1. Schwefeldioxyd. — Legrand, L'éclairage electrique **26.** 88. Ammoniak. — J. Stark, Beibl. **25.** 713. Glyzerin. — Ciomnio, Nuov. Cim. (5) **2.** 81. Glyzerin. — Skilling, Amer. Chem. Journ. **26.** 383. Schwefelwasserstoff. — P. Walden, Ber. chem. Ges. **34.** 4194. SO_2, CH_3CN. — Koppel, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 461. Alkohol.

1902. Eversheim, Drudes Ann. **8.** 539. Schwefeldioxyd bis über kritische Temperatur. — P. Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **29.** 371. Anorganische Ionisierungsmittel. — P. Walden u. Centnerszwer, ibid. **30.** 145; Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 513. — Centnerszwer, ibid. **39.** 217. Cyan und Cyanwasserstoff. — Frankland u. Farmer, Journ. Chem. Soc. **79.** 1356. Stickstoffperoxyd. — E. Franklin u. Kraus, Amer. Chem. Journ. **28.** 83. Ammoniak u. Amine. — Kahlenberg u. Schlundt, Journ. f. phys. Chem. **6.** 447. Cyanwasserstoff. — Plotnikow, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. **34.** 466. $AlBr_3$ in Äthylbromid. — Carrara u. Levi, Gazz chim. **32.** II. 36. Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin, Aceton, Ameisensäure. — A. Hantzsch u. Voegelen, Ber. chem. Ges. **35.** 1002. Alkohol. — O. Sackur, ibid. **35.** 1243. HCl in verschiedenen

Lösungsmitteln. — PATTEN, Journ. of physic. Chem. **6.** 554. Essigsäure, Pyridin. — H. C. JONES u. CH. LINDSAY, Am. Chem. Journ. **28.** 329. Alkohole. — E. H. RIESENFELD, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 346. Phenol.

1903. P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **43.** 385. Abnorme Elektrolyte. — G. COFFETTI, Gazz. chim. **33.** I. 53. Organische Lösungsmittel. Temperaturkoeffizienten. — L. KAHLENBERG u. O. RUHOFF, Journ. of physic. Chem. **7.** 254. Amylamin. — C. LOBRY DE BRUYN u. E. COHEN, Versl. Akad. Wet. Amsterdam 1902/03. p. 621. Hydrazin. — L. KAHLENBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 64. Senföle. — A. MITTASCH, ibid. **46.** 37. $Ni(CO)_4$. — P. WALDEN, ibid. **46.** 103. Eigenleitfähigkeiten organischer Lösungsmittel. Literaturzusammenstellung. — L. BRUNER, Chem. Ber. **36.** 3297. $CH_3.NO_2$.

Elektrolytische Leitfähigkeit einheitlicher Stoffe und sogenannter Isolatoren.

Wie schon FARADAY[1], HITTORF[2] und KOHLRAUSCH[3] hervorgehoben haben, gibt es keinen einheitlichen Stoff, der bei gewöhnlichen Temperaturen erhebliche elektrolytische Leitfähigkeit aufweist. Die einzigen Ausnahmen scheinen reine Schwefelsäure ($\varkappa_{18}$ etwa 0,01)[4] und reine Salpetersäure ($\varkappa_0$ etwa 0,015)[5] zu sein.

Nächst diesen leiten am besten alle Lösungsmittel mit großer dissoziierender Kraft (s. o.) und zwar ist, wie WALDEN hervorhebt, bei allen die spezifische Leitfähigkeit von derselben Größenordnung wie die des Wassers, nämlich ca. 1×10^{-7}.

Die übrigen flüssigen Stoffe zeigen im allgemeinen eine um so geringere Leitfähigkeit je schlechtere „Ionisatoren“ sie sind. Zahlenangaben und qualitative Angaben finden sich außer in den oben zitierten Arbeiten über wasserfreie Lösungen auch in den weiter unten zitierten Arbeiten über die Leitfähigkeit reiner Stoffe. Diese Angaben haben indes im allgemeinen nur insofern Wert, als sie die Größenordnung der Leitfähigkeit geben. Die Leitfähigkeit ist so enorm empfindlich gegen spurenhafte Verunreinigungen, daß ältere Angaben, die sich meist auf ohne besondere Sorgfalt gereinigte Präparate beziehen, vielfach ganz wertlos sind. Da Verunreinigungen die Leitfähigkeit stets erhöhen, so wird man im allgemeinen den niedrigsten Wert der Leitfähigkeit als den richtigsten ansehen müssen. Wie stark die Leitfähigkeit durch sukzessive Reinigung sich ändern kann, geht am besten aus den Leitfähigkeitsbestimmungen an reinem Wasser hervor.

Ältere Bestimmungen (vgl. Zusammenstellung bei KOHLRAUSCH[6]) ergaben folgende Werte für die spezifische Leitfähigkeit des Wassers in 10^{-8} cm·Ohm^{-1} 8000 (POUILLET), 7000 (BEQUEREL), 1500 (OBERBECK), 450 (ROSETTI), 230 (QUINCKE), 140 (MAGNUS). KOHLRAUSCH gelang es, durch sorgfältiges Reinigen die Leitfähigkeit zunächst auf 80×10^{-8}, später[7] auf 28×10^{-8} und endlich gemeinsam mit HEYDWEILLER[8] durch Destillation im Vakuum sogar auf 4×10^{-8} herunterzudrücken. Letzterer Wert unterscheidet sich nur ganz wenig von der Eigenleitfähigkeit des Wassers und es ist anzunehmen, daß Wasser der einzige reine Stoff ist, dessen Eigenleitfähigkeit fast erreicht ist.

Daß die Leitung in sogen. Isolatoren wirklich eine elektrolytische ist, geht mit großer Wahrscheinlichkeit aus einer Erscheinung hervor, die von H. HERTZ[9], QUINCKE[10] und KOLLER[11] beobachtet wurde, die aber erst von KOHLRAUSCH und

---

[1] M. FARADAY, Exp. Res. IV. § 380. 1833. — [2] W. HITTORF, POGG. Ann. **106.** 337. 1859. — [3] F. KOHLRAUSCH, ibid. **159.** 233. 1876. — [4] Derselbe, ibid. **159.** 233. 1876. W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **17.** 69. 1882. R. KNIETSCH, Ber. chem. Ges. **34.** 4109. 1901. P. WALDEN, Ztschr. f. anorg. Chem. **29.** 383. 1902. — [5] E. BOUTY, C. R. **106.** 595. 654. 1888. V. VELEY u. J. MANLEY, Phil. Mag. (6) **3.** 118. 1901. — [6] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. Ergbd. **8.** 1. 1878. — [7] Derselbe, WIED. Ann. **24.** 48. 1875. — [8] F. KOHLRAUSCH u. H. HEYDWEILLER, ibid. **53.** 219. 1894; **54.** 385. 1895; Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 317. 1894. — [9] H. HERTZ, WIED. Ann. **20.** 279. 1883. — [10] G. QUINCKE, ibid. **28.** 542. 1886. — [11] G. KOLLER, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. **98.** IIa. 201. 1889.

Heydweiller, sowie von Warburg[1] richtig gedeutet wurde. Diese Erscheinung besteht in einer scheinbaren Abweichung schlechtleitender Stoffe vom Ohmschen Gesetz: bei Messungen mit Gleichstrom ist der Widerstand nicht konstant, sondern nimmt mit steigender Potentialdifferenz und vor allem mit der Stromdauer ab. Die letztgenannten Forscher erklären diese Erscheinung folgendermaßen: Im Anfang findet die Leitung wesentlich durch Ionenwanderung von spurenhaft vorhandenen Verunreinigungen statt. Die Ionen wandern zu den Elektroden und werden dort entladen. Hierdurch verarmt die mittlere Portion an Ionen und der Widerstand steigt. Unter Umständen können sich aber auch durch die Vorgänge an den Elektroden neue Elektrolyte bilden (z. B. in Wasser eine Base an der Kathode, eine Säure an der Anode), deren Ionen wieder nach der Mitte wandern, wodurch der Widerstand nach längerer Stromeinwirkung wieder sinken kann. (Vgl. hierzu ferner Cohn, Thomson und Newall, Naccari, v. Schweidler, Warburg).

In dieser Erscheinung liegt die Möglichkeit, Flüssigkeiten durch den Strom von Verunreinigungen zu reinigen (Hertz, Kohlrausch und Heydweiller, Warburg), sie zeigt aber auch, wie sehr die Leitfähigkeitsbestimmungen an schlecht leitenden Stoffen von zufälligen Verunreinigungen abhängen.[2] Eine fernere Fehlerquelle derartiger Bestimmungen bei schlecht leitenden Flüssigkeiten liegt im Umstande, daß neben dem elektrolytischen ein rein konvektiver Elektrizitätstransport eintreten kann. (Vgl. insbesondere Warburg[3]).

Bei dieser Sachlage haben Zahlenangaben über die spezifische Leitfähigkeit nur geringen Wert. Es mag daher nur erwähnt werden, daß die gemessene spezifische Leitfähigkeit derjenigen Flüssigkeiten, die überhaupt gelöste Stoffe zu ionisieren vermögen, meist zwischen $\varkappa = 10^{-6}$ und 10^{-8} gefunden wurde. Die Leitfähigkeit der nicht ionisierenden Stoffe ist geringer. Aus Messungen von Koller, v. Schweidler u. a. ergibt sich für Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, sowie Pflanzenöle $\varkappa =$ ca. 10^{-12}, für Petroläther, Vaselinöl $\varkappa =$ ca. 10^{-14}, für Paraffin, Ebonit, Guttapercha $\varkappa =$ ca. 10^{-18}.

Literatur über schlecht leitende Stoffe (Isolatoren: M. Faraday, Exp. Res. IV. § 380. 1833; Ostwalds Klassiker, Nr. 86. — Magnus, Pogg. Ann. **104.** 553. 1858. — H. Buff, Lieb. Ann. **110.** 257. 1859. — Said Effendi, C. R. **68.** 1565. 1869. — Gore, Phil. Trans. **159.** 173. 1869. — A. Oberbeck, Pogg. Ann. **155.** 595. 1875. — F. Kohlrausch, ibid. **159.** 270. 1876. — H. Herwig, ibid. **159.** 65. 1876. — Domalip, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. (2) **75.** 1877. — Gruss u. Biermann, ibid. (2) **77.** 1878. — Bleckrode, Wied. Ann. **3.** 161. 1878; **6.** 241. 1879. — W. Hittorf, ibid. **4.** 374. 1878. — Ayrton u. Perry, Proc. Roy. Soc. **27.** 219. 1878. — Kerr, Phil. Mag. **8.** 100. 1879. — Brooks, Elektrotechn. Ztschr. **2.** 112. 1881. — H. Hertz, Wied. Ann. **20.** 279. 1883. — Sv. Arrhenius, Bigh. Svensk. Akad. **8.** Nr. 13, 22. 1884. — Foussereau, C. R. **99.** 80. 1884. — Pfeiffer, Wied. Ann. **25.** 238; **26.** 31. 226. 1885. — Foussereau, Journ. de Phys. (2) **4.** 450. 1885. — Saposchnikow, Journ. d. russ. phys. u. chem. Gesellschaft **25.** II. 626. 1893. — Bartoli, Atti Acad. Linc. (4) **1.** 546ff. 1885; **2.** 132. 1886; Nuov. Cim. (3) **16.** 64; **19.** 43; **20.** 121. 1884—1886. — E. Cohn u. Arons, Wied. Ann. **28.** 465. 1886. — G. Quincke, ibid. **28.** 542. 1886. — J. A. Thomson u. H. F. Newall, Proc. Roy. Soc. **42.** 410. 1887. — W. Ostwald, Ztschr f. phys. Chem. **1.** 74. 1887. — Hampe, Chem. Ztg. **11.** u. **12.** 1887. — Pfeiffer, Wied. Ann. **31.** 831. 1887; **37.** 539. 1889. — Koller, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. **98.** IIa. 201. 1889. — Bartoli, Nuov. Cim. (3) **28.** 25. 1890. — W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 120. 1891. — Lehmann, Wied. Ann. **52.** 455; Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 301. 1894. — Bartoli, Inst. Lomb. (2) **27.** 41. 1894; **28.** 1895. — F. Kohlrausch u. H. Heydweiller, Wied. Ann. **53.** 219. 1894; **54.** 385. 1895. — E. Warburg, ibid. **54.** 396. 1895. — Wadsworth, Phys. Rev. **5.** 75. 1897. — Nowak, Phil. Mag. **44.** 9. 1897. — A. Naccari, Nuov. Cim. (4) **8.** 259. 1898; **11.** 50. 1900. — Bryan, Phil. Mag. **45.** 253. 1898. — Frenzel, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 486. 1900. — E. v. Schweidler, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. **109.** 1. 1900. — L. Graetz, Drudes Ann. **1.** 510. 1900. — Veley und Manley, Phil. Mag. (6) **3.** 118. 1901. — E. v. Schweidler, Drudes Ann. **4.** 307. 1901. —

[1] F. Kohlrausch und H. Heydweiller, l. c. E. Warburg, Wied. Ann. **54.** 396. 1895. — [2] Vgl. insbesondere P. Walden, Ztschr. f. phys. Chem. **46.** 103. 1903. — [3] E. Warburg, Wied. Ann. **54.** 396. 1895.

E. Warburg, ibid. **4.** 648. 1901. — E. v. Schweidler, ibid. **5.** 483. 1901. — F. Kohlrausch, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 193. 1903. — G. Ciommo, Nuov. Cim. (5) **3.** 97. 1902; Physik. Ztschr. **4.** 291. 1903. — Boguski, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** 69. 1890. — O. N. Rood, Sill. Journ. (4) **14.** 161. 1902. — J. W. Langley, Electr. World. **41.** 745. 1903.

Angaben über die Leitfähigkeit einheitlicher Flüssigkeiten finden sich ferner in den p. 442 zitierten Arbeiten. Vgl. insbesondere P. Walden, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 209. 1900; **29.** 371; **30.** 145. 1902; Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 513. 1902; **43.** 385; **46.** 103. 1903, wo auch reichhaltige Literaturzusammenstellung.

Elektrolytische Leitfähigkeit fester und geschmolzener Salze.

A. Einheitliche Stoffe.

Während Metalloidverbindungen sowohl im festen wie im geschmolzenen Zustande nur eine außerordentlich geringe Eigenleitfähigkeit aufweisen, leiten geschmolzene Metallsalze im allgemeinen recht gut. Die Leitfähigkeit ist sogar nicht auf den geschmolzenen Zustand beschränkt, wie Faraday[1] glaubte, sondern behält auch bei festen Salzen merkliche Beträge.[2] Eine besonders auf diesen Punkt gerichtete Untersuchung von Graetz[3], bestätigte an vielen Salzen das zuerst an Bleihaloiden und Silberhaloiden von E. Wiedemann[4] und W. Kohlrausch[5] gefundene Resultat, daß beim Schmelzpunkt keinerlei Unstetigkeit in der Leitfähigkeit eintritt, und daß der feste Zustand keineswegs die Leitfähigkeit auf Null bringt.[6] Sehr häufig ist allerdings in der Nähe des Schmelzpunktes der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit sehr groß. Wohl aber treten plötzliche Änderungen in der Leitfähigkeit ein, wenn der Stoff irgend eine Änderung der Modifikation erleidet: dies tritt z. B. nach W. Kohlrausch (l. c.) bei Jodsilber in der Nähe von 139^0 ein, nach S. P. Thompson[7] bei Kupferquecksilberjodür bei 88^0, nach Beetz[8] bei Quecksilberjodid bei 110^0.

Von den älteren mehr oder minder qualitativen Untersuchungen über die Leitfähigkeit fester oder geschmolzener Salze ist eine Untersuchung von Hampe[9] vom chemischen Standpunkte interessant. Hampe untersuchte die Chloride sämtlicher Elemente qualitativ auf ihr Leitvermögen.[10] Seine Ergebnisse lassen sich nach Ostwald[11] dahin zusammenfassen, daß im allgemeinen die Leitfähigkeit um so ausgeprägter ist, je metallischer (elektropositiver) das Kation ist. Dementsprechend leitet das höherwertige Chlorid eines Metalles regelmäßig schlechter als das minderwertige ($SnCl_2$ leitet, $SnCl_4$ nicht; $SbCl_3$ leitet, $SbCl_5$ nicht), es steigt ferner in Gruppen analoger Elemente die Leitfähigkeit mit dem Verbindungsgewicht (die Chloride des Schwefels und Selens leiten nicht, die des Tellurs gut).

Die quantitativen Messungen der Leitfähigkeit fester und geschmolzener Verbindungen haben das praktische Resultat ergeben, daß die Bestimmung dieser Größe bei geschmolzenen Stoffen relativ leicht ausführbar ist. Die hauptsächlichste Fehlerquelle ist durch den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bedingt. Zur Gewinnung absoluter Zahlen ist deshalb die genaue Kenntnis der Versuchstemperatur erforderlich und dies ist für die in Betracht kommenden hohen Temperaturen erst durch die in den letzten Jahren vervollkommneten thermo-

[1] M. Faraday, Exp. Res. IV. § 380; VII. § 669. — [2] Die Hydrüre der Alkalimetalle sollen nach H. Moissan, C. R. **136.** 591. 1903 vollkommene Nichtleiter sein. — [3] L. Graetz, Wied. Ann. **40.** 18. 1890. — [4] E. Wiedemann, Pogg. Ann. **154.** 318. 1874. — [5] W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17.** 642. 1882. Vgl. auch H. Ayrton, Phil. Mag. (5) **6.** 132. 1878. H. Andrews, Proc. Edinb. Soc. **13.** 275. 1884. L. Poincaré, Ann. Chim. Phys. (2) **21.** 289. 1890. — [6] Vgl. hierzu J. Rosenthal, Wied. Ann. **43.** 700. 1891, der nachwies, daß zahlreiche feste Elektrolyte weit unter dem Schmelzpunkt plastisch sind. — [7] S. P. Thompson, Nature **24.** 469. 1881. — [8] W. v. Beetz, Pogg. Ann. **92.** 452. 1854; Jubelbd. 23. 1874. — [9] Hampe, Chemiker-Zeitung. **11.** 816. 1887. — [10] Nach Hampe leitet $BeCl_2$ gut, nach Nilson und Pettersson dagegen nicht (Wied. Ann. **4.** 565. 1878). — [11] W. Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie. **2.** 780. 1893.

metrischen Methoden ermöglicht worden. Die weiter unten mitgeteilten Zahlen sind allein aus diesem Grunde um mehrere Prozente unsicher. Verunreinigungen spielen dagegen keine so große Rolle, da nach Poincaré[1] die Leitfähigkeit von Gemengen sich meist sehr angenähert nach der Gesellschaftsregel aus den Leitfähigkeiten der Komponenten zusammensetzt. Indes können unter Umständen Verunreinigungen doch einen enormen Einfluß ausüben. Ein Beispiel hierfür bildeten die weiter unten mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen an Chlorzink: die älteren Zahlen von Braun[2], Fousserau[3] und Graetz[4] sind rund 1000 mal so groß, wie die neuerdings von Schultze[5] bestimmten. Offenbar ist der Unterschied durch Reste von Wasser bedingt, denn Schultze legte gerade auf die vollkommene Wasserfreiheit seines Präparates das größte Gewicht.

Weit unsicherer sind die Ergebnisse der Messungen an festen Elektrolyten, da die Leitfähigkeit in diesem Falle durch zahlreiche Umstände beeinflußt wird. Nach Graetz[6] erhöht ein Druck von 4000 Atm. die Leitfähigkeit sehr bedeutend (bei Silberhaloiden auf den 200-fachen Wert), nach Arrhenius[7] wird die Leitfähigkeit von Silberhaloiden durch Belichtung vergrößert, nach Fritzsch[8] leiten feste Lösungen ganz bedeutend besser als einheitliche Stoffe und zwar genügen schon sehr geringe Zusätze, um die Leitfähigkeit sehr bedeutend zu erhöhen. Endlich treten bei festen schlecht leitenden Elektrolyten bei Anwendung von Gleichstrom dieselben scheinbaren Abweichungen vom Ohmschen Gesetz auf, wie sie p. 444 beschrieben wurden: die scheinbare Leitfähigkeit hängt von der angelegten E.M.K. bezw. der Stromstärke, von der Zeitdauer des Stromdurchganges, Stromrichtung und eventuell vom Elektrodenmaterial ab. Die Stromstärke nimmt bei konstanter Potentialdifferenz mit der Zeit ab und zwar um so rascher, je höher die angelegte Potentialdifferenz ist.

Diese Erscheinung kann entweder so gedeutet werden, daß neben dem konstanten Leitungsstrom eine allmählich abnehmende dielektrische Rückstandsbildung eintritt[9], oder aber daß durch den Strom Elektrolyse bewirkt wird.[10] Durch die Elektrolyse kann entweder eine gegenelektromotorische Kraft verursacht werden (Polarisation) (indes ist diese Erklärung unwahrscheinlich, da es sich um Polarisationen von über 100 Volt handeln würde) oder es können schlecht leitende Schichten an den Elektroden entstehen, wie Warburg[11] bei Glas mit Sicherheit nachgewiesen hat — oder endlich es können etwaige elektrolytische Verunreinigungen durch Ionenwanderung sich an den Elektroden anhäufen, wodurch die mittlere Partie von der elektrolytischen Verunreinigung gereinigt wird und ihre Leitfähigkeit abnimmt; die letztere Erklärung entspricht, wie von Warburg[12] einerseits, Kohlrausch und Heydweiller[13] andererseits gezeigt wurde, bei schlecht leitenden Flüssigkeiten, z. B. sehr reinem Wasser, am besten den Tatsachen.[14]

Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Zahlen von Kohlrausch[15], Graetz[16] und Schultze[17] sind mittels Wechselstrom erhalten, die von Poin-

[1] L. Poincaré, Ann. Chim. Phys. (6) **17.** 52. 1889; **21.** 289. 1890. — [2] F. Braun, Pogg. Ann. **154.** 151. 1875. — [3] Foussereau, Ann. Chim. Phys. (6) **5.** 354. 1885. — [4] L. Graetz, Wied. Ann. **40.** 18. 1890. — [5] H. Schultze, Ztschr. f. anorg. Chem. **20.** 333. 1899. — [6] L. Graetz, Wied. Ann. **29.** 314. 1886. — [7] Sv. Arrhenius, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. (2) **46.** 831. 1888. Fritzsch, Wied. Ann. **60.** 300. 1897; vgl. auch Streintz, Wien. Akad. Anz. 1896. **4.** 26 (Wirkungslosigkeit von Röntgenstrahlen auf AgBr). — [8] Fritzsch, l. c. — [9] F. Braun, Wied. Ann. **21.** 868. 1887. — [10] E. Warburg und E. Tegetmeier, Wied. Ann. **32.** 442. 1887; **35.** 455. 1888. J. Curie, Ann. Chim. Phys. (6) **17.** 385; **18.** 203. 1889. — [11] E. Warburg, Wied. Ann. **21.** 622. 1884. — [12] E. Warburg, ibid. **54.** 396. 1895. — [13] F. Kohlrausch u. A. Heydweiller, ibid. **54.** 385. 1885. — [14] Über sonstige Fehlerquellen bei der experimentellen Bestimmung der Leitfähigkeit fester Elektrolyte (Definition des Objekts, Kontakte mit Elektroden u. s. w.) siehe u. a. bei Rosenthal, l. c. — [15] W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17.** 642. 1882. — [16] L. Graetz, ibid. **40.** 18. 1890. — [17] H. Schultze, Ztschr. f. anorg. Chem. **20.** 333. 1899.

CARÉ[1], und FOUSSEREAU[2] nach einer modifizierten FUCHSschen Methode. Die $\varkappa$-Werte von POINCARÉ, FOUSSEREAU und SCHULTZE bedeuten spezifische Leitvermögen in $Ohm^{-1} \cdot cm$, die von KOHLRAUSCH und GRAETZ in reziproken Siemens. Wegen der großen sonstigen Unsicherheit der Zahlen (etwa $\pm 10\,^0/_0$) ist von einer Umrechnung auf $Ohm^{-1} \cdot cm$ abgesehen. Die mit einem Asterisk versehenen Werte beziehen sich auf die angenommene Schmelztemperatur.

Bei dieser Unsicherheit über den Charakter der Stromleitung sind die weiter unten mitgeteilten Zahlen über das Leitvermögen fester Stoffe, insbesondere von schlecht leitenden Kristallen nur als erste Orientierungen anzusehen.

Silbersalze.

t	Chlorsilber (KOHLRAUSCH) $\varkappa$	Bromsilber (KOHLRAUSCH) $\varkappa$	Jodsilber (KOHLRAUSCH) $\varkappa$
90	—	—	0,000008
100	—	—	0,000016
110	—	0,000008	3
120	—	0,00002	8
130	—	25	0,00018
140	—	4	0,0075
150	—	7	0,28
160	—	0,00010	1,14
170	—	17	1,16
180	—	25	1 18
190	0,00004	34	1,2
200	6	44	1,23
210	9	63	—
220	0,00012	90	—
230	19	0,0014	—
240	27	20	—
250	37	26	1,47
260	49	34	—
270	63	45	—
280	78	62	—
290	0,0010	85	—
300	16	0,012	1,6
310	21	15	—
320	30	195	—
330	43	26	—
340	60	35	—
350	79	50	1,72
360	99	66	—
370	0,014	90	—
380	20	0,13	—
390	27	18	—
400	35	33	1,85
410	42	60	—
420	495	1,0*	—
430	59	1,7	—
440	85	2,0	1,95
450	0,12	2,2	2,00
500	1,72*	2,8	—
550	4,00	3,0	2,04*
600	4,15	3,1	2,13
650	4,4	—	2,22
700	—	—	2,38

$AgNO_3$ (POINCARÉ) geschmolzen

t	$\varkappa$
272	0,97
282	1,00
—	—
296	1,06
310	1,09
316	1,13
325	1,16
332	1,18
337	1,19
344	1,21
375	1,32

[1] B. POINCARÉ, Ann. Chim. Phys. (6) **17.** 52. 1889; **21.** 289. 1890. Daselbst Interpolationsformeln und Angaben über Beziehung zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung bei geschmolzenen Salzen. — [2] G. FOUSSEREAU, Ann. Chim. Phys. (6) **5.** 354. 1885.

Zinksalze.

	$ZnCl_2$			$ZnBr_2$	ZnJ_2
	(GRAETZ)	(FOUSSEREAU)	(SCHULTZE)	(GRAETZ)	(GRAETZ)
t	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$	$\varkappa$
225	—	—	0,000006	—	—
230	0,0002	—	8	—	—
240	5	—	0,000015	—	—
250	0,0010	(geschmolzen)	26	—	—
260	16*	0,22	0,00011	—	—
270	0,042	25	22	—	—
280	55	28	48	—	—
290	90	30	87	—	—
300	0,145	32	0,00186*	—	—
310	145	34	29	—	—
320	—	—	38	0,0059	—
330	—	—	50	0,012	—
340	—	—	70	16	—
350	—	—	88	21	—
360	—	—	0,0109	25	—
370	—	—	138	32	—
380	—	—	144	37	—
390	—	—	221	43*	—
400	—	—	260	50	—
410	—	—	306	58	0,003
420	—	—	365	65	0,036
430	—	—	445	74	50
440	—	—	520	82	63
450	—	—	570	90	0,105*
460	—	—	655	0,10	114
470	—	—	750	—	124
480	—	—	835	—	132
490	—	—	93	—	142
500	—	—	0,104	—	150
510	—	—	0,118	—	157
520	—	—	0,131	—	166
550	—	—	0,180		
600	—	—	0,279		
650	—	—	0,354		
700	—	—	0,460		

Bleisalze.

$PbCl_2$ (GRAETZ)		PbJ_2 (GRAETZ)	$PbCl_2$ (GRAETZ)		$PbCl_2$ (POINCARÉ)	
t	$\varkappa$	$\varkappa$	t	$\varkappa$	t	$\varkappa$
200	0,00008	—	430	0,075	—	—
250	0,00025	—	440	0,117	—	—
290	55	0,0006	450	175	—	—
300	—	0,012	460	30	—	—
310	—	45	470	40	—	—
320	0,0010	0,10	480	53	—	—
330	—	146	490	63	—	—
340	—	21	500	1,14	—	(geschm.)
350	17	25	510	1,7	508	1,56
360	—	30	520	2,2*	520	1,6
370	25	36	530	3,0	—	—
380	34	40	540	—	540	1,7
390	41	44*	—	—	605	2,0
400	75	46	—	—	664	2,3
410	0,017	—	—	—	730	2,7
420	40					

Kadmiumsalze (Graetz).

t	$CdCl_2$ $\varkappa$	CdJ_2 $\varkappa$	t	$CdCl_2$ $\varkappa$	$CdBr_2$ $\varkappa$
270	—	0,00025	450	0,0030	—
280	—	6	460	36	—
290	—	0,0015	470	43	—
300	—	55	480	55	—
310	—	0,013	490	75	—
320	—	75	500	0,010	—
330	—	0,147	510	33	0,00028
340	—	170	520	62	4
350	—	185	530	98	7
360	—	197	540	0,116*	0,00125
370	0,0007	205	550	124	25
380	85	217	560	132	50
390	0,0010	231	570	139	0,012
400	13	244*	580	147	24
410	16	260	590	—	28*
420	19	278	600	—	29
430	22	307	610	—	30
440	26	347	620	—	30

$SbCl_3$ (Graetz) t	$\varkappa$	CuCl (Graetz) t	$\varkappa$	t	$\varkappa$	$SnCl_2$ (Graetz) t	$\varkappa$	t	$\varkappa$
	geschm.								
100	0,000735	—	—	—	—	—	—	—	—
110	782	—	—	—	—	—	—	—	—
120	809	—	—	—	—	—	—	—	—
130	842	—	—	—	—	—	—	—	—
140	878	—	—	—	—	140	0,0006	280	0,89
150	916	140	0,0009	320	0,17	150	75	290	93
160	951	160	0,0016	330	177	160	0,00125	300	96
170	0,00100	180	30	340	0,182	170	225	310	98
180	103	200	71	350	187	180	35	320	1,00
190	106	210	0,010	360	189	190	60	330	1,01
200	107	220	15	370	191	200	0,0360	340	1,03
210	113	230	21	380	192	210	625	350	1,03
—	—	240	25	400	195	220	0,1825		
—	—	250	32	420	196	230	395		
—	—	260	41	440	196*	240	55		
—	—	270	52	450	196	250	66		
—	—	280	70	460	212	260	76		
—	—	290	0,10	470	267	270	84		
—	—	300	14	480	322				
—	—	310	16	490	372				

Kaliumsalze.

KNO_3 (Graetz) t	$\varkappa$	KNO_3 (Foussereau) t	$\varkappa$	KCl (Poincaré) t	$\varkappa$	KJ (Poincaré) t	$\varkappa$
					(geschmolzen)		(geschmolzen)
220	0,0003	—	—	702	1,20	605	1,00
230	0,0021	—	—	730	1,63	618	1,08
240	0,0235	—	—	735	1,82	640	1,07
250	0,25	—	—	770	2,05	650	1,16
260	33	—	—	800	2,40	680	1,29
				Schmelzpunkt 700°		Schmelzpunkt 595°	

(Fortsetzung.)

KNO_3 (GRAETZ)		KNO_3 (FOUSSEREAU)		KBr (POINCARÉ)	
t	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*
270	35	—	—	—	—
280	36	—	—	—	—
590	40	—	—	—	—
300	47	—	—	—	(geschmolzen)
310	49	—	—	710	1,24
320	58	—	(geschmolzen)	735	1,35
330	60*	329	0,60	750	1,40
340	67	335	64	765	1,47
350	70	344	68	770	1,59
360	74	355	76	790	1,72
370	77			Schmelzpunkt 690°	
380	81				

Natriumsalze (geschmolzen).

NaCl (POINCARÉ)		NaBr (POINCARÉ)		NaJ (POINCARÉ)		$NaNO_3$ (FOUSSEREAU)	
t	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*
720	2,87	710	2,40	615	2,00	300	0,44
740	3,22	750	2,85	650	2,30	303	0,45
750	3,40	760	2,95	670	2,48	310	0,48
770	3,77	780	3,27	680	2,59	320	0,53
780	4,05	800	3,52	700	2,72	330	0,56
Schmelzpunkt 715°		Schmelzpunkt 700°		Schmelzpunkt 610°		340	0,60
						356	0,67

NH_4NO_3 (FOUSSEREAU) geschmolzen		NH_4NO_3 (POINCARÉ) geschmolzen		$CaCl_2$ (POINCARÉ) geschmolzen	
t	*x*	*t*	*x*	*t*	*x*
154	0,32	—	—	710*	1,00
164	0,37	—	—	744	1,13
174	0,39	172	0,32	750	1,16
177	0,41	—	—	760	1,22
188	0,48	187	0,37		
—	—	202	0,40		
—	—	213	0,45		

Nach CURIE[1] bei Zimmertemperatur:

	x		*x*
Steinsalz	< 0,001 × 10^{-14}	Glimmer[3]	0,05 × 10^{-14}
Flußspat		Kalkspat ⊥ Achse	0,2 × 10^{-14}
Topas		Kalkspat ‖ Achse	0,04 × 10^{-14}
Quarz[2], erhitzt		Alaun	0,2 × 10^{-14}
Quarz ⊥ Achse	0,011 × 10^{-14}	Gips	0,5 × 10^{-14}
Quarz ‖ Achse	2,6 × 10^{-14}	Schwerspat	0,5 × 10^{-14}

[1] J. CURIE, Ann. Chim. Phys. (6) **17.** 385; **18.** 203. 1889. Nach CURIE ist die relativ große Leitfähigkeit von Quarz ‖ Achsr durch das Vorhandensein ultramikroskopischer achsenparalleler Spalten bedingt, die mit einem flüssigen Elektrolyten erfüllt sind. — [2] Vgl. auch O. N. ROOD, SILL. Journ. (4) **14.** 161. 1902. — [3] Vgl. W. SCHULTZE, WIED. Ann. **36.** 655. 1889.

Nach WARBURG und TEGETMEIER[1] bei 224°:

	$\varkappa$
Bergkristall ∥ Achse . .	$0{,}1-0{,}5 \times 10^{-7}$
Bergkristall ⊥ Achse	unmeßbar klein
Achat	1×10^{-5}
Chalcedon	$0{,}2 \times 10^{-7}$

Nach EXNER[2]:

Quarz, geschmolzen gewesen

t	$\varkappa$
101°	$0{,}25 \times 10^{-15}$
124	$0{,}5 \times 10^{-15}$
147	$1{,}1 \times 10^{-15}$

Nach REYNOLDS[3]:

	t	$\varkappa$
MgO . .	ca. 1500°	8×10^{-5}
ZrO_2 . .	„ 1200	8×10^{-4}
ZrO_2 . .	„ 1400	$3{,}4 \times 10^{-3}$
Y_2O_3 . .	„ 1320	2×10^{-3}
Co_2O_3[4] . .	„ 18	0,013
Co_2O_3 . .	„ 854	28,5
Co_2O_3 . .	„ 940	115

bei 940° gibt Co_2O_3 Sauerstoff ab und geht in Co_3O_4 über

Co_3O_4 . .	ca. 940°	5
Co_3O_4 . .	„ 1000	7

beim Abkühlen unter 940° geht Co_3O_4 an der Luft wieder in Co_2O_3 über.

B. Gemenge.

Während nach POINCARÉ[5] die Leitfähigkeit gemengter Salzschmelzen sich sehr angenähert nach der Mischungsregel berechnen läßt, tritt beim Vermengen fester Elektrolyte (Bildung fester Lösungen) eine sehr erhebliche Leitfähigkeitszunahme ein, worauf zuerst FRITZSCH[6] hinwies. Die Verhältnisse liegen hier also ähnlich wie z. B. bei dem Vermengen von reinem Wasser mit reinem Chlorwasserstoff. Es ist daher wahrscheinlich, daß in beiden Fällen die gleichen Ursachen mitwirken. Durch diesen Umstand werden aber auch alle Zahlenangaben über die Leitfähigkeit „reiner" fester Stoffe mit einer großen Unsicherheit behaftet.

Abgesehen von den Untersuchungen von FRITZSCH und den sehr eingehenden Versuchen von REYNOLDS[7], welche sich speziell mit dem Einfluß der Konzentration und der chemischen Natur des Zusatzes befassen, sind die meisten Untersuchungen fester Gemenge an Glas und Porzellan ausgeführt. Bei sämtlichen festen Gemengen ergab sich ein überaus großer Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit. Bei Glas und Porzellan ergaben sich aber bei Anwendung von Gleichstrom ähnliche scheinbare Abweichungen vom OHMschen Gesetz, wie sie p. 444 und 446 erwähnt wurden. Nach WARBURG[8] ist dies sehr wahrscheinlich durch die Entstehung einer schlecht leitenden Schicht von SiO_2 an der Anode bedingt. Er konnte nachweisen, daß durch Verwendung einer Anode aus Natriumamalgam diese Erscheinung verschwindet. Bei Verwendung einer Quecksilberkathode und

---

[1] E. WARBURG u. F. TEGETMEIER, WIED. Ann. **35.** 462. 1888. Nach WARBURG und TEGETMEIER leitet Quarz in der Richtung der Achse infolge Anwesenheit einer kristallographisch orientierten Spur eines (Na oder Li) Silikats. Vgl. hierzu F. TEGETMEYER, WIED. Ann. **41.** 18. 1890. — [2] F. EXNER, Verh. d. deutsch. physik. Gesellsch. **3.** 26. 1901. — [3] H. REYNOLDS, Diss. Göttingen 1902. — [4] Bei tiefen Temperaturen ist die Leitfähigkeit wahrscheinlich zum Teil metallisch. — [5] H. POINCARÉ, Ann. Chim. Phys. (6) **17.** 52. 1889; **21.** 289. 1890. — [6] FRITZSCH, WIED. Ann. **60.** 300. 1897. — [7] H. REYNOLDS, Dissert. Göttingen 1902. — [8] E. WARBURG, WIED. Ann. **21.** 622. 1884.

einer Natriumamalgamanode läßt sich ein dauernder Gleichstrom durch Glas hindurch schicken, wobei an der Kathode Natriumamalgam gebildet wird. Hierdurch ist auch nachgewiesen, daß die Leitung elektrolytisch ist.

Unter diesen Umständen ist die Wiedergabe des ausführlichen Zahlenmaterials zwecklos und es sollen daher nur die Größenordnung der gefundenen Leitfähigkeitswerte mitgeteilt werden.

Aus den Untersuchungen von BUFF[1], BEETZ[2], PORRY[3], FOUSSEREAU[4], GRAY[5], WARBURG u. TEGETMEIER[6], J. CURIE[7], KOLLER[8], GRAY & DOBBIE[9], DENIZOT[10], EXNER[11], ROOD[12] über die Leitfähigkeit von Gläsern verschiedener Zusammensetzung ergeben sich folgende Größenordnungen für $\varkappa$ bei verschiedenen Temperaturen

Zimmertemperatur	$\varkappa$ = ca. 10^{-15}
200°	$\varkappa$ = ca. 10^{-8}
400°	$\varkappa$ = ca. 10^{-4}

Für Porzellan fand FOUSSEREAU[13]

bei 60°	$\varkappa$ = ca. 10^{-15}
bei 180°	$\varkappa$ = ca. 10^{-11}

Bei höheren Temperaturen gilt nach POINCARÉ[14] die Beziehung

$$\varkappa \times 10^6 = 0{,}0573\,t + 0{,}0000125\,t^2 - 16{,}30 \quad .$$

Eine sehr sorgfältige Untersuchung an gut definierten Präparaten führte H. REYNOLDS[15], auf Veranlassung von NERNST, bei verschiedenen Temperaturen (bis ca. 1400) und Mischungsverhältnissen aus. Als Grundstoffe dienten zumeist Zirkonoxyd und Kobaltoxyd, denen verschiedene andere Oxyde zugesetzt wurden. In der folgenden Tabelle ist ein Teil seiner Resultate zusammengefaßt. Die Zahlen bedeuten Leitfähigkeit in reziproken Ohm/cm bei 1100° für Mischungen aus neun Formelgewichten ZrO_2 mit einem Formelgewicht des betreffenden Oxyds.

Li_2O	0,006	BeO	0,001
		MgO	0,92
		CaO	0,02
		SrO	0,0024
		BaO	0,0015

Al_2O_3	0,0015	SiO_2	0,0011	P_2O_5	0,0037
Sc_2O_3	0,19	TiO_2	0,0022	—	—
Y_2O_3	0,097	(ZrO_2)	—	Nb_2O_5	sehr klein
La_2O_3	0,012	CeO_2	0,0145	Ta_2O_5	0
Yb_2O_3	0,048	ThO_2	0,0058	—	—

Cr_2O_3	0,0012	Fe_2O_3	0,015
—	—	Co_2O_3	0,0055
Sm_2O_3	0,04	Ni_2O_3	0
UO_3	0,016		

Die Zunahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur ließ sich in vielen Fällen für die obigen Mischungen durch die Formel $1000\,\varkappa = (1 + a)^{\frac{T-b}{100}} - 1$ berechnen. Es wurden folgende Werte für die Konstanten a und b gefunden:

[1] H. BUFF, LIEB. Ann. **90**. 257. 1854. — [2] W. v. BEETZ, POGG. Ann. Jubelbd. p. 23. 1878. — [3] PERRY, Proc. Roy. Soc. **23**. 468. 1875. — [4] G. FOUSSEREAU, Journ. de phys. (2) **11**. 254. 1884. — [5] A. GRAY, Proc. Roy. Soc. **38**. 199. 1883. — [6] E. WARBURG und F. TEGETMEIER, WIED. Ann. **35**. 455. 1888. — [7] J. CURIE, Ann. Chim. Phys. (6) **17**. 385; **18**. 203. 1889. — [8] KOLLER, Ber. Wien. Akad. d. Wiss. **98**. (II) 201. 1889. — [9] A. GRAY u. J. DOBBIE, Proc. Roy. Soc. **63**. 38. 1898. — [10] A. DENIZOT, Diss. Berlin 1897; Beibl. **22**. 861. 1898. Die beiden letzten Arbeiten untersuchen die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von chemischen Zusammensetzungen. — [11] F. EXNER, Verh. deutsch. physik. Ges. **3**. 26. 1901. — [12] O. N. ROOD, SILL. Journ. (4) **14**. 161. 1902. — [13] G. FOUSSEREAU, C. R. **97**. 396. 1883. — [14] L. POINCARÉ, ibid. **109**. 176. 1889; Ann. Chim. Phys. (6) **21**. 289. 1890. — [15] Anm. 7, p. 451.

	BaO	CaO	SrO	BaO	Al_2O_3	La_2O_3	SiO_2
a	0,340	0,970	0,55	0,55	0,429	0,7895	0,95
b	850	660	820	887	850	670	700°

Bei steigender Konzentration des Zusatzes nimmt die spezifische Leitfähigkeit erst zu, geht durch ein Maximum und nimmt wieder ab. Die Leitfähigkeit von Mischungen mit mehreren Zusätzen läßt sich angenähert nach der Mischungsregel berechnen. Sehr eigentümlich verhalten sich Mischungen mit Co_2O_3 als Grundstoff: während Zusatz von Eisenoxyd die Leitfähigkeit des Kobaltoxyds im allgemeinen verringert, wirken Zusätze von weißen Oxyden (MgO, ZrO_2, Y_2O_3) bei niedrigen Temperaturen leitfähigkeitserhöhend, bei 600° ist die Leitfähigkeit der Gemenge mit MgO und ZrO_2 gleich der des reinen Kobaltoxyds, oberhalb 600° aber kleiner.

Daß es sich bei allen diesen Gemengen nicht um metallische sondern elektrolytische Leitfähigkeit handelt, wurde von NERNST[1], und dann eingehend von BOSE[2] gezeigt.

[1] W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. 6. 41. 1899. — [2] BOSE, DRUDES Ann. 9. 164. 1902.

Die Elektrizität in Gasen.

Von J. Stark.

Einleitung.

Die elektrischen Erscheinungen in Gasen waren noch vor einem Jahrzehnt in tiefes Dunkel gehüllt, trotzdem zahlreiche qualitative Beobachtungen über sie vorlagen und von mehreren Seiten der Versuch gemacht wurde, sie aus einfachen Grundvorstellungen zu erklären und zu systematisieren. Das letzte Jahrzehnt hat indes jenes dunkle Gebiet in zweierlei Hinsicht für die exakte Forschung erobert. Erstens hat es umfassende und zuverlässige quantitative Messungen an der elektrischen Strömung in Gasen geliefert und damit eine sichere Grundlage für einen theoretischen Aufbau gegeben; zweitens hat es eine einfache Theorie der elektrischen Erscheinungen in Gasen entwickelt, die Ionentheorie, welche diese organisch zu gliedern und neue Beziehungen aufzudecken gestattet. Unterstützt wurde dieser Erfolg durch die Entdeckung neuer wichtiger Strahlungsvorgänge, nämlich der Röntgen- und der Becquerelstrahlen.

Es ist noch nicht die Zeit gekommen, die Geschichte der theoretischen Forschung über die Elektrizität in Gasen zu schreiben und die Verdienste der einzelnen Forscher abzumessen; wir stehen noch zu sehr unter dem günstigen oder ungünstigen Eindruck der neuen Anschauungen. Es fehlte auch an dieser Stelle der Raum für jenen Zweck. Aus dem gleichen Grunde müssen wir davon absehen, an dem vorliegenden experimentellen Material eine andere Theorie als die Ionentheorie zu erproben. Diese leistet mehr als alle anderen und besitzt gegenwärtig fast allgemeine Anerkennung; darum sei sie hier ausschließlich zur Erklärung und Ordnung der Erscheinungen benützt.

Die elektrischen Erscheinungen in Gasen wurden bereits mehrfach zusammenfassend dargestellt, nämlich von G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektrizität, Braunschweig 1885, 475 Seiten; von O. Lehmann, Die elektrischen Lichterscheinungen, Halle 1897, 554 Seiten; von H. Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie, Halle 1901, S. 131—253; von J. J. Thomson, Die Entladung der Elektrizität in Gasen, Cambridge 1897, übersetzt von Ewers, Leipzig 1900, 144 Seiten. Der neueste Stand der experimentellen und theoretischen Forschung ist gegeben von E. Riecke in seinem Lehrbuche der Physik (2. Aufl., Leipzig 1902, S. 325—391); von dem Verfasser dieses Artikels (Die Elektrizität in Gasen, Leipzig 1902, 509 Seiten); von P. Langevin (Recherches sur les gas ionisés, Thèse, Paris 1902, 207 Seiten) und von J. J. Thomson (Conduction of electricity through gases, Cambridge 1903, 566 Seiten).

Die Anlage des Buches vom Verfasser ist für vorliegenden Artikel in den Hauptzügen beibehalten, inhaltlich ist es indes nach dem letzten Stand der Forschung Anfang 1904 umgearbeitet worden, insbesondere die Abschnitte über Ionisierung, unselbständige Strömung und elektrisches Leuchten. Der Radio-

aktivität ist ein selbständiger Artikel gewidmet worden. In den Zitaten sind nachstehende Kürzungen gebraucht; die mit † bezeichneten Arbeiten behandeln den Gegenstand am eingehendsten oder zuverlässigsten.

Am. J. Sc.	= American Journ. of Science and Arts, gegründet durch SILLIMAN.
A. Ch. Pharm.	= Annalen der Chemie und Pharmacie.
A. Ch. Ph.	= Annales de Chimie et de Physique.
A. Ph.	= Annalen der Physik, herausgegeben von DRUDE.
Arch. Gen.	= Archives des sciences physiques et naturelles, Genève.
B. B.	= Sitzungsberichte der Berliner Akademie.
Bbl.	= Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie.
C. R.	= Comptes rendus.
Ecl. El.	= Eclairage Electrique.
El.	= Electrician.
Erlang. B.	= Sitzungsberichte der Societät zu Erlangen.
E. Z.	= Elektrotechnische Zeitschrift.
F.	= Fortschritte der Physik.
J. Ph.	= Journal de Physique.
L. E.	= Lumière Electrique.
Mem. Bol.	= Memoire di Bologna.
Nat.	= Nature.
Naturw. R.	= Naturwissenschaftliche Rundschau.
P. A.	= POGGENDORFFS Annalen.
Ph. M.	= Philosophical Magazine.
Ph. R.	= Physical Review.
Ph. Tr.	= Philosophical Transactions.
Ph. Z.	= Physikalische Zeitschrift.
Pr. Cambr. S.	= Proceedings of the Cambridge Phil. Society.
Pr. R. S.	= Proceedings of the Royal Society of London.
Rend. Linc.	= Rendiconti d. R. Accademia dei Lincei.
Rend. Nap.	= Rendiconti di Napoli.
V. D. Ph. G.	= Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.
V. Ph. G.	= Verhandlungen der Physikalischen Gesellschaft zu Berlin.
W. A.	= WIEDEMANNS Annalen.
W. B.	= Sitzungsberichte der Wiener Akademie.
Würzb. B.	= Sitzungsberichte der Societät zu Würzburg.
Z. Elch.	= Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. Ph. Ch.	= Zeitschrift für physikalische Chemie.

ERSTER TEIL.

Ionisierung und Elektrisierung.

Erstes Kapitel.

Ionisierung.

I. Allgemeines über die Ionisierung und Molisierung.

§ 1. **Das Ion und Elektron.**[1] — Die Erscheinungen der Elektrolyse veranlaßten GROTTHUSS, die Annahme zu machen, daß an den Elektroden in einer elektrolytischen Flüssigkeit die Massenteilchen mit einer positiven oder negativen elektrischen Ladung behaftet auftreten. FARADAY wies nach, daß an die elektrolytisch abgeschiedene Masse eine fest bestimmte Menge von Elektrizität geknüpft

[1] J. C. F. DE GROTTHUSS, A. Ch. Ph. **58.** 64. 1806. H. DAVY, GILB. Ann. **28.** 163. 173. 1808. M. FARADAY, Exp. Res. Art. p. 869. J. C. MAXWELL, Treatise, Art. 259. G. J. STONEY, Proc. Dublin Soc. **3.** 51. 1881. W. GIESE, W. A. **17.** 538. 1882; **37.** 586. 1886. A. SCHUSTER, Pr. R. S. **37.** 317. 1884. SV. ARRHENIUS, W. A. **32.** 545. 1887. R. H. WEBER, Sächs. Ges. Wissensch. 1871: Ges. Werke IV, p. 249. E. WIECHERT, Sitz-Ber. Phys.-ök. Ges. Königsberg, Januar 1897. J. J. THOMSON, Ph. M. **44.** 293. 1897.

ist; das elektrisch geladene Massenteilchen, das vom elektrischen Strome an eine Elektrode geführt wird, nannte er Ion. Maxwell wies darauf hin, daß die Ladung des einzelnen Ions einen bestimmten konstanten Wert besitze. Das an einem Ion haftende Elementarquantum elektrischer Ladung nannte Stoney Elektron und zeigte, wie es sich berechnen läßt.

In der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts hatte sich die Ansicht gefestigt und verbreitet, daß die elektrische Strömung in Elektrolyten in einer Wanderung positiver und negativer Ionen bestehe. Giese sprach die Ansicht aus, daß auch in elektrisch leitenden Gasen, speziell in Flammengasen, die Ionen die Träger der Elektrizität und des elektrischen Stromes seien.

In einer Abhandlung aus dem Jahre 1871 spricht W. Weber von einer Masse des elektrischen Teilchens oder elektrischen Atoms im Unterschied von der Masse des chemischen Atoms oder Moleküls. Er definiert die Masse seines elektrischen Atoms mechanisch als das Verhältnis von Kraft und Beschleunigung; er hält die Masse eines elektrischen Teilchens für sehr klein im Verhältnis zu der Masse eines chemischen Atoms. Im Jahre 1897 veröffentlicht Wiechert eine Untersuchung über die Kathodenstrahlen, in der er diese Strahlen für sehr schnell bewegte negative Teilchen erklärt und die Masse des einzelnen Teilchens nur als kleinen Bruchteil der Masse des chemischen Atoms findet.

Unter Elektron wird heutzutage das Elektrizitätsteilchen verstanden, dessen Masse ein Bruchteil des chemischen Atoms ist. So sind die Kathodenstrahlteilchen negative Elektronen; ihr Verhältnis von Ladung ε zur Masse μ beträgt für mäßig große Geschwindigkeiten $1,867 \cdot 10^7$ in elektromagnetischem Maße.

Unter Ion verstehen wir allgemein ein Einfaches oder Mehrfaches des Elementarquantums, das durch eine Kraft frei für sich allein verschoben werden kann; die Größe der Masse ist in dieser Definition des Ions nicht enthalten. Der Kern eines Ions ist immer ein positives oder negatives Elektron. Dieses mag lediglich seine eigene Masse besitzen und nicht durch Anlagerung fremder neutraler Masse beschwert sein; in diesem Falle nennen wir das Ion Elektronion. Auf Grund einer von einem Elektron ausgehenden Kraft kann von ihm die Masse eines chemischen Atoms oder eines Radikals einer chemischen Verbindung festgehalten werden; derartige Ionen nennen wir Atomionen; hierher gehören beispielsweise die Ionen in Elektrolyten. Endlich können an ein Elektron mehrere neutrale Atome oder Moleküle angelagert sein; in diesem Falle sprechen wir von Molionen (moles = Masse).

§ 2. **Der ionisierte Zustand.**[1] — Clausius wies darauf hin, daß die Ionen der Elektrolyte nicht erst durch den elektrischen Strom geschaffen werden, sondern unabhängig von ihm in einer Lösung existieren, daß also ein Teil der ionenbildenden Substanz in elektrolytischer Lösung in positive und negative Ionen zerfallen sei. Arrhenius zeigte, daß die scheinbare Ungültigkeit des Gesetzes vom osmotischen Druck in elektrolytischen Lösungen sich erklären lasse aus der Annahme einer teilweisen Dissoziation des gelösten Moleküls in positive und negative Ionen; er zeigte ferner, daß für den Grad der Dissoziation aus der elektrischen Leitfähigkeit und aus der Größe des osmotischen Druckes der gleiche Wert sich berechnet. Giese, welcher die Ionenhypothese auf die elektrische Leitung in Gasen anwandte, führte für diese Körper auch die Clausiussche Hypothese vom ionisierten Zustand ein.

Ein Körper befindet sich im ionisierten Zustand, wenn in ihm positive und negative Ionen vorhanden sind. Der ionisierte Zustand wird auch mit elektrischer Dissoziation oder Ionisation bezeichnet. Befindet sich ein Körper im ionisierten Zustand, so können in ihm durch eine Kraft die positiven Ionen in der einen, die negativen in der entgegengesetzten Richtung verschoben werden,

[1] R. Clausius, P. A. **101**. 341. 1857. Sv. Arrhenius, Z. Ph. Ch. **1**. 631. 1887.

oder mit anderen Worten, es kann in ihm eine elektrische Strömung hergestellt werden. Zum Nachweis des ionisierten Zustandes oder der Ionisation kann darum die elektrische Strömung dienen. Sind in einem Körper viele Ionen vorhanden, so genügt zur Messung des elektrischen Stromes ein Galvanometer (bis zu 10^{-11} Ampère). Bei geringer Ionisation benützt man zu ihrem elektrischen Nachweis das Elektrometer, indem man beobachtet, um wieviel Volt (ΔV) die Ladung des Elektrometers in einer bestimmten Zeit (Δt) sich verändert infolge einer elektrischen Strömung durch den zu untersuchenden Körper. Ist C die Kapazität des Elektrometersystems, so berechnet sich die Stromstärke zu $I = C \cdot \frac{\Delta V}{\Delta t}$.

Die Zahl der positiven bezw. negativen Ionen in der Volumeneinheit n_p bezw. n_n ist Ionisation, Ionenkonzentration, Ionengehalt, Ionendichte, spez. Ionenzahl genannt worden. Wir wollen im folgenden diese Zahl positive bezw. negative spez. Ionenzahl oder kurz positive bezw. negative Ionenzahl heißen.

§ 3. **Die Ionisierung.**[1] — Die Erfahrung lehrt, daß negative Elektronen von identischem Charakter aus den Atomen aller Gase gewonnen werden können; auch von den Metallen können sie durch ultraviolette Belichtung oder hohe Temperatur losgetrennt werden. Hierauf läßt sich die allgemeine Annahme gründen, daß den Atomen aller chemischen Elemente mindestens ein negatives Elektron von identischem Charakter eigen ist.

Trennt man von einem chemischen Atom dieses Elektron ab, so bleibt der Rest mit positiver Ladung zurück. Man erhält durch diese Dissoziierung ein positives und ein negatives Ion; aus diesem Grunde heißt jene elektrische Dissoziierung oder Ionisierung.

Die Ionisierung vollzieht sich am Atom zwischen Elektronen, nicht am Molekül zwischen Atomen. An das freigewordene negative Elektron und an das positive Restatom kann sich nach vollendeter Ionisierung neutrale Masse anlagern, indem sich Atom- oder Molionen bilden.

Zwischen dem negativen Elektron und dem positiven Restatom ist eine anziehende Kraft wirksam; entgegen dieser Kraft muß bei der Ionisierung Arbeit geleistet werden. Nach vollendeter Ionisierung besitzen Elektron und Restatom in bezug aufeinander potentielle Energie oder Energie der Lage; diese heißt Ionenenergie. Ionisierungsarbeit heißt die bei der Ionisierung verbrauchte Energie. Die Ionisierungsarbeit ist in der Regel größer als die Ionenenergie, sie muß mindestens gleich dieser sein. In Luft wurde die Ionisierungsarbeit für Röntgenstrahlen zu $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ Erg ermittelt (Rutherford und Mc Clung), für stoßende negative Elektronionen beträgt sie ungefähr $3 \cdot 10^{-11}$, für stoßende positive Ionen $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ Erg (Stark).

Ein Träger von Energie, welcher imstande ist, einen Körper zu ionisieren, heißt Ionisator. Das Verhältnis von Ionenenergie zu Ionisierungsarbeit heißt Wirkungsgrad eines Ionisators. Die Energiemenge, welche ein Ionisator an ein zu ionisierendes Atom abzugeben vermag, muß oberhalb der Ionenenergie liegen, wenn er Ionisierung bewirken soll. Unterhalb einer bestimmten Intensität des Ionisators erfolgt darum keine Ionisierung.

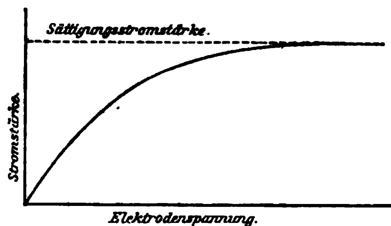
Das Elektron, das bei der Ionisierung von einem Atom losgetrennt wird, führt in diesem auf Grund der absoluten Temperatur des Gases Schwingungen aus, besitzt also in bezug auf dasselbe eine periodisch wechselnde potentielle

[1] †John S. Townsend, Nat. 1900. p. 340; Ph. M. (6) **1.** 198. 1901. John S. Townsend u. P. J. Kirkby, ibid. (6) **1.** 630. 1901. J. J. Thomson, ibid. (5) **50.** 279. 1900; (6) **1.** 368. 1901. †J. Stark, Ph. Z. **2.** 17. 1900; **3.** 402. 1902; **5.** 51. 1904; A. Ph. **4.** 402. 1901; **7.** 417. 1902; Naturw. R. **17.** Nr. 42 u. 43; V. Ph. G. **6.** 104. 1904. E. Rutherford u. Mc Clung, Ph. Z. **2.** 53. 1900; Ph. Tr. **196.** 25. 1901. H. A. Wilson, Ph. Tr. **197.** 434. 1901. P. Langevin, Thès. prés. à la Fac. de Sc. de l'Univ. de Paris 1902. p. 202. B. Davis, Ph. R. **17.** 501. 1903.

Energie. Deren Maximalwert wächst mit steigender Temperatur. Aus diesem Grunde scheint die Ionisierungsarbeit von der Temperatur des Gases abhängig zu sein. Die Summe aus potentieller und kinetischer Schwingungsenergie des Elektrons im Atom sei s_i, e_i die potentielle Ionenenergie, a_i die Ionisierungsarbeit, k sei ein Koeffizient, der reziproke Wert des Wirkungsgrades der Ionisierung. Es ist dann $a_i = k \cdot (e_i \pm s_i)$. Aus dem kleinen Betrag der elektromagnetischen Ausstrahlung bis zur Rotglut und daraus, daß das Verhältnis der spez. Wärmen des einatomigen Quecksilberdampfes so groß sich ergibt, wie es aus der Annahme einer kleinen inneren Schwingungsenergie sich berechnet, folgt, daß s_i klein ist. Da andererseits a_i, wie die Erfahrung lehrt, beträchtlich groß ist, so kann dies nur daher rühren, daß e_i groß ist. s_i kann deshalb wenigstens bis zur Temperatur der Rotglut neben e_i vernachlässigt werden. Aus diesem theoretischen Grunde ist darum bis zur Temperatur der Rotglut die Ionisierung eines Gases unabhängig von der Temperatur.[1] In der Tat hat sich bei der Ionisierung eines Gases durch Röntgenstrahlen die Zahl der erzeugten Ionen bis zu $+ 222^0$ als unabhängig von der Temperatur gezeigt.

§ 4. **Die Ionisierungsstärke.**[2] — Unter Ionisierungsstärke versteht man die Anzahl Ionen, welche in der Volumeneinheit eines Körpers von einem Ionisator in der Zeiteinheit neu gebildet werden. Ist die spez. Ionenzahl nicht groß, was besonders häufig in Gasen der Fall ist, so läßt sich die Ionisierungsstärke auf folgende Weise bestimmen.

Man bringt das ionisierte Gas zwischen zwei Elektroden und stellt zwischen diesen eine Spannungsdifferenz her. Durch den elektrischen Strom werden dann in der Zeiteinheit I_g/ε positive bezw. negative Ionen an der Kathode bezw. Anode abgeschieden, wenn I die gesamte Stromstärke, ε die Ladung des einzelnen Ions bezeichnet. Durch diese Wirkung des elektrischen Stromes wird die spez. Ionenzahl in dem ionisierten Gasvolumen erniedrigt. Bei kleiner Stromstärke oder kleiner Elektrodenspannung kann diese Erniedrigung vernachlässigt werden; bei kleinen Werten der Elektrodenspannung wächst darum, wie die Figur 148 zeigt, die Stromstärke dieser proportional, wie in einem metallischen Leiter. Bei weiter steigender Elektrodenspannung wächst aber die Stromstärke langsamer als diese und schließlich wächst sie nicht mehr mit jener, sondern bleibt nahezu konstant. Dieser konstante Wert heißt Sättigungsstromstärke I_{gs}. Sättigung der Stromstärke ist dann vorhanden, wenn in der Zeiteinheit sämtliche Ionen, welche von dem Ionisator neu gebildet werden, von der elektrischen Strömung an die Elektroden abgeschieden werden (vgl. § 57). Ist V das ionisierte durchströmte Volumen, so ist die Ionisierungsstärke



Figur 148.

$$N_i = \frac{I_{gs}}{V \cdot \varepsilon} \quad .$$

Die Ionisierungsstärke ist demnach proportional der Sättigungsstromstärke.

[1] J. Perrin, A. Ch. Ph. **11.** 496. 1897. Mc Clung, Pr. Cambr. S. **12.** 191. 1903; Ph. M. **7.** 81. 1904. J. Stark, Ph. Z. **5.** 51. 1904. — [2] J. J. Thomson und E. Rutherford, Ph. M. **42.** 192. 1896; **46.** 528. 1898; **48.** 557. 1899; C. T. R. Wilson, Pr. R. S. **68.** 153. 1901. E. Rutherford u. Mc Clung, Ph. Tr. **196.** 25. 1901. E. Rutherford und S. J. Allen, Ph. M. **4.** 704. 1902.

§ 5. **Die Ionenenergie.**[1] — Die potentielle Energie, welche das negative Elektron und das positive Restatom als Ionen in bezug aufeinander besitzen, oder kurz die Ionenenergie ist für eine und dieselbe Atomart in erster Linie von dem Medium abhängig, welches das zu ionisierende Atom umgibt. Dieses Medium kann erstens lediglich aus Atomen gleicher Art sich zusammensetzen; in diesem Falle hängt die Ionenenergie von dem Aggregatzustand ab, sie ist für Atome im gasförmigen Zustand größer als für den flüssigen oder festen; so ist die Ionenenergie des Quecksilberatoms im dampfförmigen Quecksilber größer als im flüssigen. Zweitens kann das zu ionisierende Atom von einem Medium umgeben sein, das sich aus verschiedenartigen Atomen zusammensetzt. Hierbei sind zwei Unterfälle möglich. Es kann sich das zu ionisierende Atom in der Grenzfläche zweier verschiedener Medien befinden; es beeinflußt dann jedes Medium für sich die Ionenenergie; so erfordert die Ionisierung eines Quecksilberatoms in der Grenzfläche von Quecksilberdampf und einem Metall einen geringeren Energieaufwand als innerhalb des Dampfes. Oder es kann das zu ionisierende Atom symmetrisch rings von anders gearteten Atomen umgeben sein; so kann man Quecksilber in chemischer Verbindung mit Chlor als Quecksilberchlorid in Wasser bringen; es hat dann die Ionenenergie einen entsprechenden Wert und zwar einen kleineren als in Quecksilberdampf.

Die Ionenenergie hängt weiter ab von der Atomart. Zum Vergleich bezieht man die Ionenenergie der chemischen Elemente am besten auf den gasförmigen Zustand. Ordnet man die chemischen Elemente nach ihrer Ionenenergie in aufsteigender Reihe, so stehen an deren Anfang die Alkalien, es folgen die Metalle und der Wasserstoff, am Ende der Reihe stehen die Metalloide wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Um also von einem Natriumatom ein negatives Elektron loszutrennen, hat man eine kleinere Energiemenge als bei Chlor aufzuwenden. Unter sonst gleichen Umständen wird ein Element um so stärker ionisiert, je kleiner seine Ionenenergie ist. Läßt man einen Ionisator auf ein physikalisches oder chemisches Gemisch verschiedener Atomarten wirken, so wird diejenige Atomart in größerem Maße ionisiert, welche die kleinere Ionenenergie besitzt.

§ 6. **Die Molisierung; Zahl der Zusammenstöße.**[2] — Molisierung heiße die Wiedervereinigung von positiven und negativen Ionen zu neutralen Atomen. Wie bei der Ionisierung unter Energiezufuhr von außen Arbeit geleistet wird, so wird bei der Molisierung die zuvor geschaffene potentielle Ionenenergie wieder frei. Ionisierung und Molisierung stellen zusammengenommen eine kreisläufige Zustandsänderung des chemischen Atoms dar.

Die zwischen neutralen Gasmolekülen verteilten positiven und negativen Ionen stoßen bei ihrer ungeordneten Bewegung miteinander zusammen. Ein Teil der Zusammenstöße führt zur dauernden Wiedervereinigung, in dem anderen Teile entfernen sich die ungleichnamigen Ionen nach dem Zusammenstoße wieder voneinander. Auch wenn die Ionen keine elektrische Ladung besäßen, würden sie, wie die neutralen Moleküle, einander zufällig begegnen und zusammenstoßen. So aber besitzen sie zudem eine elektrische Ladung; dank derselben ziehen sich ungleichnamige Ionen gegenseitig an, nähern sich und stoßen zusammen. Wir sehen zunächst ab von der Zahl der zufälligen Zusammenstöße und ermitteln die Zahl der erzwungenen Zusammenstöße.

Die Zahl der Zusammenstöße ist unabhängig von der Gegenwart eines elektrischen Feldes im ionisierten Gase. Denn die Bewegungen der Ionen auf Grund ihrer wechselseitigen Anziehung erfolgen nach allen Rich-

---

[1] J. Stark, A. Ph. **7.** 418. 1902; Ph. Z. **3.** 403. 1902; **5.** 51. 1904; V. Ph. G. **6.** 106. 1904. — [2] P. Langevin, A. Ch. Ph. **28.** 433. 1903; C. R. **137.** 177. 1903. O. W. Richardson, Pr. Cambr. S. **12.** 144. 1903.

tungen; das auf das Gas gelegte elektrische Feld hat nur eine Richtung; ebenso oft als es darum die Annäherung zweier Ionen begünstigt, ebenso oft erschwert es dieselbe. Hierbei ist von der Erhöhung der Geschwindigkeit der Ionen durch das elektrische Feld abgesehen.

Weiter läßt sich zeigen, daß bis zu ziemlich kleinen Drucken die wechselseitige Annäherung der Ionen so erfolgt, daß ihre Geschwindigkeit proportional der sie treibenden Kraft gesetzt werden darf. Die spez. Ionenzahl n, die Zahl der Ionen in der Volumeneinheit, ist nämlich in einem ionisierten Gase im allgemeinen nicht größer als 10^7. Der mittlere Abstand der Ionen ist darum von der Größenordnung 10^{-2} cm. Die freie Weglänge der Ionen ist bei 760 mm Druck und Zimmertemperatur von der Größenordnung 10^{-6} cm (vgl. § 113). Bei ihrer Annäherung erfahren darum die Ionen Reibung an den Gasmolekülen auf einer Strecke, die bis zu 7,6 mm Druck mehr denn 100 mal größer ist als ihre freie Weglänge.

Es bezeichne ε die Ionenladung, r den Abstand zweier Ionen, v_p bezw. v_n die positive bezw. negative spez. Geschwindigkeit (Geschwindigkeit unter der Kraft eins). Es gilt dann nach dem Vorausgehenden

$$V_p = v_p \frac{\varepsilon}{r^2} \quad , \qquad V_n = - v_n \frac{\varepsilon}{r^2} \quad .$$

Die relative Geschwindigkeit ist

$$V = V_p - V_n = (v_p + v_n) \frac{\varepsilon}{r^2} \quad .$$

Wir beschreiben um ein negatives Ion eine dessen Wirkungssphäre darstellende geschlossene Kugelfläche S; dS sei ein Oberflächenelement. Das Volumen, welches dann in dem Zeitelement dt durch dS strömt, auf Grund der wechselseitigen Anziehung der Ionen, ist:

$$V \cdot dS \cdot dt \quad .$$

Ist n_p die spez. positive Ionenzahl, n_n die negative, so ist die Zahl der positiven Ionen, welche mit diesem Volumen durch dS einströmt, und mit dem negativen Ion zusammenstößt:

$$n_p \cdot V \cdot dS \cdot dt \quad .$$

Um die Gesamtzahl der positiven Ionen zu erhalten, welche durch S einströmen, haben wir über S die Differentialzahl zu integrieren; wir erhalten so:

$$\int^S n_p \cdot V \cdot dS \cdot dt \quad .$$

Dieser Vorgang spielt sich an jedem negativen Ion der Volumeneinheit ab; die Zahl der Zusammenstöße zwischen positiven und negativen Ionen in der Volumeneinheit und in der Zeit dt ist darum

$$n_n \cdot n_p \cdot dt \cdot \int^S V \cdot dS = n_n \cdot n_p \cdot \int^S (v_p + v_n) \frac{\varepsilon}{r^2} dS = 4 \pi \varepsilon \cdot (v_p + v_n) \cdot n_p \cdot n_n \cdot dt \quad .$$

Die Zahl z der elektrisch erzwungenen Zusammenstöße in der Volumen- und Zeiteinheit ist also

$$z = 4 \pi \varepsilon \cdot (v_p + v_n) \cdot n_p \cdot n_n \quad .$$

Die Zahl der zufälligen Zusammenstöße eines einzelnen negativen Ions ist proportional dem Volumen, welches ein Querschnitt $\pi \cdot \varrho^2$ seiner Wirkungssphäre längs der relativen Translationsgeschwindigkeit u zurücklegt, und außerdem pro-

portional der spez. positiven Ionenzahl n_p, also gleich $\pi \cdot \varrho^2 \cdot u \cdot n_p$. Die Zahl der zufälligen Zusammenstöße zwischen ungleichnamigen Ionen in der Volumen- und der Zeiteinheit ist demnach

$$\nu = \pi \cdot \varrho^2 \cdot u \cdot n_p \cdot n_n \quad .$$

Das Verhältnis

$$\frac{\nu}{z} = \frac{\pi \cdot \varrho^2 \cdot u}{4\pi \cdot \varepsilon (v_p + v_n)}$$

berechnet sich bei 15^0 und 760 mm Druck zu 10^{-3}; es ist nämlich ϱ von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-7}$ cm,

$$u = 4 \cdot 10^4 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}, \quad v_p + v_n = 9{,}3 \cdot 10^2 \text{ cm}^{3/2} \text{g}^{-1/2}, \quad \varepsilon = 3 \cdot 10^{-10} \text{g}^{1/2} \text{cm}^{3/2} \text{sec}^{-1} \quad .$$

Die Zahl der zufälligen Zusammenstöße der Gasionen ist darum zu vernachlässigen neben der Zahl der erzwungenen Zusammenstöße.

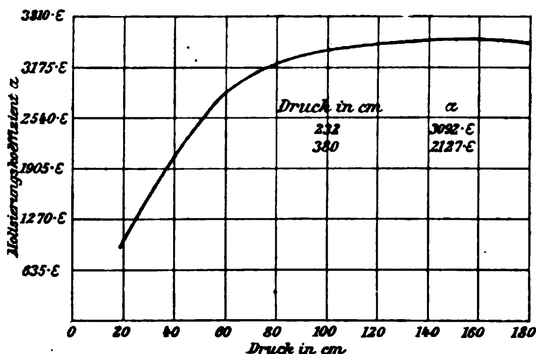
§ 7. **Der Molisierungskoeffizient.**[1] — Die Molisierungsstärke N_m bezeichne die Zahl der Wiedervereinigungen in der Volumen- und in der Zeiteinheit; da nicht jeder Zusammenstoß ungleichnamiger Ionen zu einer Wiedervereinigung führt, so ist die Molisierungsstärke N_m nur ein Bruchteil γ der Zusammenstöße z. Es gilt demnach

$$N_m = \gamma \cdot z = \gamma \cdot 4\pi \cdot \varepsilon \cdot (v_p + v_n) \cdot n_p \cdot n_n = \alpha \cdot n_p \cdot n_n \quad .$$

Die Größe

$$\alpha = \gamma \cdot 4\pi \cdot \varepsilon (v_p + v_n)$$

heiße der Molisierungskoeffizient; er ist eine Funktion der spez. Ionengeschwindigkeit, sowie der Größe γ. Diese hängt ab von der Translationsgeschwindigkeit der Ionen. Wenn deren relative Geschwindigkeit beim Zusammenstoß eine gewisse Grenze übersteigt, so entfernen sich die Ionen nach dem Zusammenstoß wieder voneinander, es erfolgt keine Molisierung. Je größer darum die relative Geschwindigkeit der Ionen ist, desto kleiner ist der Molisierungskoeffizient. Er wird darum mit steigender Temperatur abnehmen. Ferner wird γ mit sinkendem Gasdruck kleiner; die Kraft, mit welcher sich die Ionen wechselseitig anziehen, ist nämlich wenig mit dem Drucke veränderlich; dagegen nimmt die Reibung im Gase mit sinkendem Drucke ab; die Ionen können dann bei ihrer Annäherung dank ihrer elektrischen Ladung große Geschwindigkeiten annehmen.



Figur 149.

Mit sinkendem Drucke wird dagegen $(v_p + v_n)$ größer. Aus der Übereinanderlagerung der Wirkung des Druckes auf γ und auf $v_p + v_n$ ergibt sich die aus Figur 149 (nach LANGEVIN) ersichtliche Abhängigkeit des Molisierungskoeffi-

[1] J. J. THOMSON u. E. RUTHERFORD, Ph. M. **42.** 192. 1896. †E. RUTHERFORD, ibid. **44.** 422. 1897; **47.** 109. 1899; **49.** 1. 1900. MC CLELLAND, ibid. **49.** 29. 1898. JOHN S. TOWNSEND, Ph. Tr. **193.** 129. 1899. MC CLUNG, Ph. M. **3.** 283. 1902; **6.** 655. 1903. †P. LANGEVIN, A. Ch. Ph. **28.** 433. 1903; C. R. **137.** 177. 1903. E. RIECKE, A. Ph. **12.** 52. 814. 820. 1903.

zienten vom Gasdrucke in Luft. Ausgehend von niedrigen Druckwerten wächst α erst rasch, dann langsam, ist zwischen 1 und 3 Atmosphären nahezu konstant und wird dann wieder etwas kleiner.

In einem sehr starken Felde elektrischer Kraft, das den Ionen große Geschwindigkeiten erteilt, ist α ebenfalls kleiner als in schwachen Feldern. Unterhalb 7,6 mm gilt die Beziehung

$$x = 4\pi \cdot \varepsilon \cdot (v_p + v_n) \cdot n_p \cdot n_n$$

und darum auch

$$\alpha = \gamma \cdot 4\pi \cdot \varepsilon \cdot (v_p + v_n)$$

nicht mehr, da die Proportionalität zwischen Kraft und Ionengeschwindigkeit nicht mehr vorhanden ist.

Der Koeffizient α wurde für Atmosphärendruck bereits nach drei verschiedenen Methoden ermittelt. Die nachstehende Tabelle gibt die bisher bekannten Werte von α/ε (ε ist das Elementarquantum in statischem Maße).

Gas	Beobachter		
	TOWNSEND	MC CLUNG	LANGEVIN
Luft	3400	3384	3200
Wasserstoff	—	2938	—
Kohlendioxyd	3500	3500	3400

§ 8. **Der ionisierte Zustand als Gleichgewichtszustand.**[1] — In einem ionisierten Körper bleiben die einzelnen Ionen nicht unverändert im Ionenzustand; zum Teil vereinigen sie sich wieder zu neutralen Gebilden, dafür aber mögen wieder andere Ionen aus neutralen Atomen neu gebildet werden. Die spez. Ionenzahl hängt von mehreren Wirkungen ab, von denen die einen sie zu vergrößern, die anderen sie zu verkleinern streben. Ist die Ionenzahl konstant, so halten die Wirkungen erster Art denjenigen zweiter Art das Gleichgewicht. Bezeichnet f die Anzahl der Ionen, welche in der Volumeneinheit von der Zeit t_0 ab neu auftreten, φ die Zahl von Ionen, welche verschwinden, so gilt im Falle stationärer Ionisation

$$\frac{df}{dt} + \frac{d\varphi}{dt} = 0 \quad ;$$

es treten in der Zeiteinheit ebensoviele Ionen neu auf, als verschwinden.

Die Wirkungen, welche die spez. Ionenzahl verändern, sind die Ionisierung, Molisierung, elektrische Strömung und Ionendiffusion. Wirken Ionisierung und Molisierung allein, so ist

$$\frac{df}{dt} = N_i \quad , \qquad \frac{d\varphi}{dt} = -N_m \quad ;$$

im Falle stationärer Ionisation ist dann $N_i = N_m = \alpha \cdot n^2$.

Läßt man in dem ionisierten Gase die Ionenzahl erst bis auf den Wert n_0 wachsen, stellt dann den Ionisator ab und läßt die Molisierung allein wirken, so fällt die Ionisation rasch auf einen kleinen Wert. Es ist dann

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \cdot n^2 \quad ;$$

nach der Zeit t ist

$$n = \frac{n_0}{1 + \alpha \cdot n_0 \cdot t} \quad .$$

[1] J. J. THOMSON u. E. RUTHERFORD, Ph. M. (5) **42.** 192. 1896. J. STARK, A. Ph. **4.** 409. 1901. †E. RIECKE, A. Ph. **12.** 52. 814. 820. 1903.

Bestimmt man die Ionisierungsstärke N_i aus dem Sättigungstrom und außerdem die spez. Ionenzahl n, so läßt sich α berechnen.

II. Ionisierung durch Temperatur.

§ 9. **Allgemeines über die Ionisierung durch Temperatur.** — Bei Gasen setzen wir die absolute Temperatur proportional der mittleren kinetischen Energie der Moleküle. Stoßen zwei Moleküle zusammen, so erschüttern sie gegenseitig ihre Bestandteile. So werden die Amplituden der negativen Elektronen durch den Zusammenstoß vergrößert. Und zwar werden sie um so weiter aus ihrer Gleichgewichtslage abgelenkt, je größer die kinetische Energie der zusammenstoßenden Moleküle ist; die Erschütterung kann schließlich so groß werden, daß die negativen Elektronen von ihren positiven Restatomen losgetrennt werden. Auf diese Weise vermag die Temperatur oder die kinetische Energie der Gasmoleküle als Ionisator zu wirken; hierbei wird die kinetische Energie zum Teil in potentielle Ionenenergie verwandelt.

Da die Ionenenergie einen bestimmten Wert besitzt, so kann die Ionisierung durch Temperatur nur dann eintreten, wenn die kinetische Energie der zusammenstoßenden Moleküle oberhalb eines bestimmten Wertes liegt. Indes braucht nicht die mittlere Temperatur der ganzen Gasmasse oberhalb dieses bestimmten Wertes zu liegen; einzelne Moleküle können zufällig mit einer so großen Geschwindigkeit zusammenstoßen, daß Ionisierung erfolgt, während die Mehrzahl der Moleküle noch keine so hohe Temperatur besitzt, daß sie sich durch ihren Stoß zu ionisieren vermögen. Daß die kinetische Energie zusammenstoßender Gasteilchen sehr groß sein muß, größer als ihr mittlerer Wert bei der Temperatur der Weißglut, folgt schon aus dem Umstand, daß bis zur Rotglut die Ionisierung eines Gases unabhängig von der Temperatur ist (§ 3).

Wir dürfen demnach erwarten, daß ein Gas bei mäßiger Temperatur nur wenig ionisiert ist, daß die Ionisation mit steigender Temperatur wächst und bei Weißglut einen beträchtlichen Wert besitzt.

Da die negativen Elektronionen eine viel kleinere kinetische Energie zur Ionisierung durch ihren Stoß benötigen als die positiven Atomionen (§ 14), so werden sie wahrscheinlich auch bei der Ionisierung durch Temperatur, sei es an der Oberfläche glühender Körper, sei es im Innern von Flammen, die erste Rolle spielen.

§ 10. **Ionisierung an erhitzten Körpern.**[1] — Ein Gas kann man von außen her auf zweierlei Weise erhitzen. Man kann in dem Gase einen Körper erhitzen, indem man in diesem beispielsweise JOULEsche Wärme entwickelt; die unmittelbar an den erhitzten Körper grenzende Gasschicht nimmt dann dessen Temperatur an. Zum Nachweis der Ionisation in der erhitzten Gasschicht kann man in sie zwei kalte Elektroden einführen, oder den erhitzten Körper selbst als die eine Elektrode, einen genäherten kalten Leiter oder einen anderen erhitzten Körper als

---

[1] P. ERMAN, B. B. 1819. p. 353. F. GUTHRIE, Ph. M. (4) **46.** 257. 1873; Chem. News **45.** 116. 1882. A. W. BICKERTON, Ph. M. (4) **46.** 450. 1872. †J. ELSTER u. H. GEITEL, W. A. **26.** 1. 1885; **38.** 27. 1889. R. KOCH, W. A. **33.** 454. 1888. P. T. RIESS, Reibungselektrizität **1.** 270. 1853. E. DOULIOT, C. R. **77.** 1472. 1873. †W. HITTORF, W. A. **21.** 137. 1884. H. W. PREECE, Pr. R. S. **38.** 219. 1885. A. FLEMING, ibid. **47.** 118. 1890; Ph. M. (5) **42.** 52. 1896. E. BRANLY, C. R. **114.** 831. 1531. 1892. F. BRAUN, Z. Ph. Ch. **13.** 155. 1894. J. STARK, W. A. **68.** 931. 943. 1899. E. BECQUEREL, A. Ch. Ph. (3) **39.** 355. 1853. R. BLONDLOT, C. R. **92.** 870. 1881: **104.** 283. 1887. †J. J. THOMSON, Ph. M. (5) **29.** 358. 441. 1890. †E. PRINGSHEIM, W. A. **55.** 507. 1895. P. PETTINELLI u. G. MAROLLI, Rend. Linc. (5) **5.** 136. 1896. M. C. CHESSIN, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31.** 6. 1899. M. TOEPLER, F. 1896 II. p. 449. E. MERRITT und B. STEWART, Ph. R. **7.** 129. 1899. E. RUTHERFORD, Ph. R. **13.** 321. 1901. †H. A. WILSON, Ph. M. **4.** 207. 1902; Ph. Tr. **197.** 415. 1901; **202.** 243. 1903. E. ALLEGRETTI, N. C. **4.** 161. 1902. C. D. CHILD, Ph. R. **15.** 345. 1902; Ph. Z. **4.** 210. 1903.

zweite Elektrode benützen. Die Beobachtung ergibt, daß die an einen erhitzten Körper grenzende Gasschicht bei Dunkelrotglut nur schwach, bei Rotglut stärker, bei Weißglut beträchtlich ionisiert ist.

Die Ionisierung eines Gases oder Dampfes durch Temperatur kann man zweitens auf folgende Art nachweisen. Man schließt das Gas in ein Gefäß ein, das mit zwei Elektroden versehen ist, und erhitzt von außen dessen Wände. Die Elektroden verbindet man durch eine Stromquelle und ein empfindliches Galvanometer zum Nachweis der Ionisation aus der Stromstärke. Auch bei dieser Versuchsanordnung ist die Ionisierung unterhalb der Rotglut klein, bei Weißglut dagegen beträchtlich. Die Gase und Dämpfe ordnen sich hinsichtlich der Ionisierung durch Temperatur in zwei Gruppen. Der ersten gehören an: Luft, Stickstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefelsäuredampf, Dampf von Zinn und Quecksilber. Der zweiten Gruppe gehören an: Jod, Brom, Chlor, Jodwasserstoff, Jodkalium, Chlornatrium, Dampf von Alkalien, Aluminium, Magnesium, Zink, Blei. Die Gase der ersten Gruppe lassen bei starker Erhitzung nur einen schwachen elektrischen Strom durch; diejenigen der zweiten ermöglichen einen viel stärkeren Strom (J. J. THOMSON).

Mag man die Ionisierung eines Gases durch Temperatur in der einen oder anderen Weise untersuchen, in jedem Falle hat man nicht eine Ionisierung im Gasinnern für sich allein, sondern gleichzeitig auch immer an der erhitzten Oberfläche des Fremdkörpers. Und an dieser ist infolge der in ihrer Nähe kleineren Ionenenergie die Ionisierung stärker als im Gasinnern. Unbekannt ist auch in den meisten Fällen, welcher Anteil an der bei hoher Temperatur vorhandenen Ionisation auf die Lichtstrahlung und die Elektrisierung des Gases an dem erhitzten Körper (vgl. § 22 und § 38) zurückzuführen ist. Beträchtlich dürfte bei Weißglut der Einfluß der elektrischen Zerstreuung durch das kurzwellige Licht sein (§ 41).

§ 11. **Ionisierung in Flammen.**[1] — Bei der Verbrennung zweier Gase ineinander wird in der Regel hohe Temperatur entwickelt, diese hat dann Ionisierung im Verbrennungsgebiet zur Folge. Neben der hohen Temperatur kommt als Ionisator in Flammen noch die Lichtstrahlung und vielleicht auch ein chemischer Vorgang in Betracht. Indes überwiegt weitaus die Ionisierung durch die hohe Temperatur; die verschiedenen Gase und Dämpfe zeigen nämlich in der Flamme nahezu dieselbe Ionisation, wie wenn sie nach der im vorhergehenden Paragraphen beschriebenen Weise auf die gleiche Temperatur erhitzt werden. Die Ionisierung erstreckt sich auf das ganze hoch temperierte Volumen der Flamme, nicht bloß auf die Oberfläche von glühenden festen Körpern, die in sie tauchen.

Von den verschiedenen Flammen kommt als Ionisator speziell die nichtleuchtende Bunsenflamme in Betracht. In der reinen Bunsenflamme, in der Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff vorhanden sind, ist die Ionisierung gering; sie wird nicht wesentlich erhöht, wenn man in sie Wasser,

---

[1] H. BUFF, A. Ch. u. Pharm. **80.** 1. 1851. P. T. RIESS, Reibungselektrizität **1.** 270. 1853. E. BECQUEREL, A. Ch. Ph. (3) **39.** 359. 1853; **42.** 409. 1854. C. MATTEUCCI, Ph. M. (4) **8.** 400. 1854. †W. HITTORF, P. A. **136.** 230. 1869; P. A. Jubelb. p. 437. 1874. R. HOPPE, W. A. **2.** 83. 1877. †W. GIESE, W. A. **17.** 1. 236. 519. 1882. J. LUVINI, C. R. **103.** 495. 1886. †SV. ARRHENIUS, W. A. **42.** 18. 1891. A. DE HEMPTINNE, Z. Ph. Ch. **12.** 244. 1893. F. BRAUN, Z. Ph. Ch. **13.** 155. 1894. P. PETTINELLI, Rend. Linc. (5) **5.** 118. 1896. K. v. WESENDONCK, W. A. **66.** 121. 1898. MC CLELLAND, Ph. M. **46.** 29. 1898. †A. SMITHELLS, H. M. DAWSON u. H. A. WILSON, Pr. R. S. **64.** 142. 1899. †H. A. WILSON, Ph. Tr. **192.** 499. 1899. E. WARBURG, A. Ph. **2.** 304. 1900. E. MARX, A. Ph. **2.** 774. 1900; V. Ph. G. **5.** 442. 1903; **6.** 121. 1904. G. MOREAU, C. R. **134.** 1575. 1902; **135.** 898. 1902; J. Ph. **2.** 560. 1903. J. STARK, Naturw. R. **17.** Nr. 42 u. 43. 1902; Ph. Z. **5.** 83. 1904. P. LENARD, A. Ph. **9.** 649. 1902. H. STARKE, V. Ph. G. **5.** 364. 1903; **6.** 33. 1904. †F. L. TUFTS, Ph. Z. **5.** 76. 158. 1904.

Halogene, Säuren oder Quecksilberdampf einführt. Dagegen nimmt sie einen hohen Wert an, wenn man Alkalien oder alkalische Erden, sei es rein oder in chemischer Verbindung mit anderen Elementen in der Flamme verdampft. In dem Gemisch der verschiedenen Atomarten wirkt die hohe Temperatur gleichmäßig auf die einzelne Atomart; indes vermag sie nur diejenigen zu ionisieren, welche eine kleine Ionenenergie besitzen, wie die Alkalien und alkalischen Erden. So erfolgt die Ionisierung von Chlornatriumdampf in der Bunsenflamme in der Weise, daß nur von den Natrium-, nicht aber von den Chloratomen negative Elektronen losgelöst werden.

Es ist wahrscheinlich, daß die Ionisierung in Flammen nicht an den Salzmolekülen, sondern an den reduzierten Metallatomen stattfindet. Die Reduktion wird bewirkt durch den Wasserstoff oder den Kohlenstoff der Bunsenflamme. Vermindert man diese Reduktion, indem man in die salzhaltige Flamme entsprechende Oxydationsmittel (Chlor, Salzsäure, Chloroform, Phosphorsäure) leitet, so nimmt die Ionisierung ab.

Salzdämpfe kann man in eine Flamme durch eine an einem Platindraht hängende Perle einführen; in diesem Falle ist aber die Ionisation nicht gleichmäßig verteilt, auch ist sie mit der Salzperle zeitlich in störender Weise veränderlich. Diese Übelstände umgeht man, indem man eine wässerige Lösung von dem Salz in Luft zerstäubt und diese der Bunsenflamme von innen zuführt. Auf diese Weise kann man durch Veränderung der Konzentration der Salzlösung die Menge des Salzes in der Flamme nach Absicht variieren.

Die Ionisation ist in verschiedenen Teilen der Flamme verschieden groß, am größten an der heißesten Stelle. Sie wird unter Umständen an der Oberfläche einer in sie tauchenden Elektrode, sei es durch Temperaturerniedrigung, sei es durch Herabsetzung der Ionenenergie oder durch Elektrisierung an dem Fremdkörper verändert. Hieraus mag sich erklären, daß die Ionisierung in der leuchtenden Bunsenflamme größer ist als in der nichtleuchtenden; in jener schweben nämlich feste weißglühende Kohlenstoffteilchen.

III. Ionisierung durch Ionenstoß.

§ 12. **Kinetische Energie der Ionen und Energiewandlung beim Ionenstoß.**[1] — Durchläuft ein Ion die Spannungsdifferenz ΔV, so wird an ihm die elektrische Arbeit $\varepsilon \cdot \Delta V$ auf Kosten der elektrischen Energie des Feldes geleistet. Ist die freie Weglänge λ, die auf ihr liegende Spannungsdifferenz ΔV_f (die frei ohne Zusammenstoß durchlaufene Spannungsdifferenz), ist ferner die Anfangsgeschwindigkeit des Ions klein, so ist die kinetische Energie ($\frac{1}{2}\mu v^2$) des Ions am Ende seiner freien Weglänge

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{\varepsilon \cdot \Delta V_f}{300} \quad ,$$

wenn ε in elektrostatischen Einheiten, ΔV_f in Volt angegeben wird und wenn man den Teil der elektrischen Arbeit vernachlässigt, welcher in magnetische Feldenergie des Ions verwandelt wird. Da in Gasen, besonders in verdünnten, die freien Weglängen der Ionen groß sind, so können hier die Ionen große Mengen kinetischer Energie an sich ansammeln. Durchläuft ein Ion nur 1 Volt Spannungsdifferenz frei, so besitzt es eine kinetische Energie, welche einer mittleren absoluten Temperatur von $6{,}1 \cdot 10^3$ entspricht.

Wie durch den Zusammenstoß von Molekülen nach dem vorhergehenden Abschnitt Ionisierung erfolgen kann, so vermag auch ein Ion durch seinen Stoß von einem neutralen Atom ein negatives Elektron abzutrennen. Eine solche

[1] J. STARK, A. Ph. **4**. 406. 1901; **7**. 417. 1902.

Ionisierung durch Ionenstoß kann indes nur dann eintreten, wenn die kinetische Energie des stoßenden Ions oberhalb eines bestimmten Grenzwertes liegt; dieser wird bestimmt durch die Ionenenergie des zu ionisierenden Atoms, er ist um so größer, je größer diese ist. Da die kinetische Energie eines Ions eine Funktion seiner Geschwindigkeit oder der von ihm frei durchlaufenen Spannungsdifferenz ist, so kann man die vorstehende Bedingung auch folgendermaßen formulieren. Ein Ion kann ein neutrales Atom durch seinen Stoß nur dann ionisieren, wenn die von ihm frei durchlaufene Spannungsdifferenz oder seine Geschwindigkeit oberhalb eines bestimmten Minimums liegt.

Bei der Ionisierung durch Ionenstoß wird ein Teil der kinetischen Energie des stoßenden Ions in potentielle Ionenenergie verwandelt. Die Summe der kinetischen Energie des Ions und des ionisierten Atoms ist nach dem Stoße kleiner als zuvor. Der mit Ionisierung verbundene Stoß eines Ions ist darum nicht elastisch.

§ 13. **Kraft und Ionisierung.**[1] — Das Gefälle ($-dV/dx$) der elektrischen Spannung ist die elektrische Kraft auf die Ladungseinheit. Indem ein Ion von der Kraft $-\varepsilon \cdot dV/dx$ längs seines freien Weges verschoben wird, integriert es über die elektrische Spannungsenergie auf seinem Wege und sammelt sie an sich in kinetischer Form an. Die kinetische Energie der Ionen ist darum nicht eine Funktion der örtlichen Kraft, sondern der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz. Deshalb kann man auch die Ionisierung durch Ionenstoß nicht als Funktion der elektrischen Kraft darstellen. Variiert diese beispielsweise räumlich periodisch, wie in der geschichteten positiven Lichtsäule, so sind die Stellen maximaler Ionisierung gegen die Stellen maximaler Kraft in der Bewegungsrichtung der Ionen verschoben; es ist ein räumlicher Gangunterschied zwischen Kraft und Ionisierung vorhanden. Man kann darum nur bei räumlicher Konstanz der Kraft, wie in der ungeschichteten positiven Lichtsäule, die Kraft mit der Ionisierung in Beziehung setzen.

Der Nachweis, daß in Elektrolyten schon die geringste elektrische Kraft gemäß dem Ohmschen Gesetz eine elektrische Strömung bewirkt, machte die Annahme hinfällig, daß in Elektrolyten die Ionen erst durch die elektrische Kraft aus dem neutralen Molekül gerissen werden. Wäre dies wirklich der Fall, so könnte bei kleiner Elektrodenspannung keine elektrische Strömung eintreten; überschritte sie indes ein gewisses Minimum, so müßte sich plötzlich eine sehr starke Strömung herstellen.

Nun beobachten wir bei der elektrischen Selbstentladung in einem Gase, speziell beim elektrischen Funken, in der Tat, daß bei kleiner und mäßiger Elektrodenspannung die elektrische Strömung sehr schwach ist, daß dagegen beim Überschreiten eines gewissen Wertes derselben plötzlich ein relativ starker Entladungsstrom sich herstellt. Man hat nun auf Grund dieser Beobachtung angenommen, daß hierbei die elektrische Kraft die positive und negative Ladung eines Moleküls in entgegengesetzter Richtung antreibt und sie auseinander reißt, sobald sie größer geworden ist als die Kraft, mit der die Ladungen im neutralen Molekül zusammengehalten werden. Indes ist diese Annahme nicht richtig.

Auch bei Gasen wird die elektrische Kraft nie so groß, daß sie durch direkte Wirkung ein negatives Elektron von seinem positiven Restatom losreißen könnte.

Die kleinste Ionisierungsarbeit, die bisher an den Gasen Sauerstoff und Wasserstoff beobachtet wurde, beträgt rund 10 Volt. Nehmen wir an, daß der Wirkungsgrad hierbei nur 10% betrug, daß also die Ionenenergie gleich 1 Volt

[1] J. J. Thomson, Ph. M. **50.** 279. 1900. J. Stark, A. Ph. **4.** 411. 1901; **7.** 421. 1902; Ph. Z. **2.** 666. 1901.

und zwar bei Kohlensäure ist. Damit dann durch die elektrische Kraft ein Kohlensäuremolekül ionisiert werden könnte, müßte auf dessen Durchmesser $d = 2{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm eine Spannungsdifferenz von mindestens 1 Volt liegen. Dies würde einem konstanten Spannungsgefälle von $4 \cdot 10^7$ Volt auf 1 cm entsprechen. Bei 1 cm Elektrodenabstand müßte demnach die Elektrodenspannung 40 Millionen Volt betragen. Ehe indes die Elektrodenspannung diesen Wert erreicht, tritt in Wirklichkeit schon längst die Entladung ein.

Zwar wird bei der Selbstentladung von der Energie des elektrischen Feldes ein Gas ionisiert; indes nicht direkt durch die elektrische Kraft, sondern durch Vermittelung der bewegten Ionen. Indem diese eine längere Wegstrecke und damit eine große Spannungsdifferenz frei durchlaufen, können sie an sich aus dem elektrischen Felde die große Energiemenge ansammeln, die zur Leistung der Ionisierungsarbeit nötig ist. Oder durch Vermittelung des bewegten Ions kann auf das zu ionisierende Atom eine viel größere Spannungsdifferenz zur Wirkung kommen, als im elektrischen Felde direkt auf seinen Durchmesser entfällt.

§ 14. **Ionisierungsspannung des positiven und negativen Ions.**[1] — Das Minimum von Spannungsdifferenz, das ein Ion frei durchlaufen haben muß, damit es durch seinen Stoß ein neutrales Atom ionisieren kann, heißt Ionisierungsspannung. Wie zu erwarten ist und wie die Erfahrung lehrt, ist die Ionisierungsspannung des negativen Ions verschieden von derjenigen des positiven. Von den negativen Ionen kommen ausschließlich die Elektronionen als Ionisatoren in Betracht; denn diese besitzen dank ihrer kleinen Masse eine große freie Weglänge und können darum große Spannungsdifferenzen frei durchlaufen. Aus ähnlichem Grunde kommen von den positiven Ionen nur die Atomionen in Betracht.

Es zeigt sich nun, daß die Ionisierungsspannung des negativen Ions beträchtlich kleiner ist, als diejenige des positiven. So beträgt jene in Luft ungefähr 30 Volt, diese ungefähr 440 Volt (STARK), und zwar im Luftinnern, an der Grenzfläche von Luft gegen Platin etwa 15 bezw. 350 Volt. Dieser Unterschied erklärt sich aus der Verschiedenheit der Massen des positiven und negativen Ions. Das negative Elektronion besitzt eine mehr denn 1000 mal kleinere Masse als das positive Atomion. Bei seinem Zusammenstoß mit einem neutralen Atom kann es darum an dessen einzelnen Teilen angreifen, oder wie eine Bombe in sein Gefüge eindringen.

Auf Grund der Stoßgesetze läßt sich ebenfalls die Überlegenheit des negativen Elektronions ableiten, wie eine einfache Rechnung zeigt. M sei die Masse des zu ionisierenden Atoms, dieses sei in Ruhe. Das stoßende Ion besitze die Masse m, die Geschwindigkeit v' vor dem Stoße, v nach dem Stoße. Die Geschwindigkeit von M nach dem Stoße sei V. Der Stoß sei zentral. Die Differenz der gesamten kinetischen Energie vor dem Stoße und der gesamten Energie nach dem Stoße kann zur Leistung der Ionisierungsarbeit verwendet werden. Diese Differenz ist ein Maximum, wenn der Stoß unelastisch ist. Es ist in diesem Falle

$$v = V \quad \text{und} \quad m \cdot v'^2 - (M + m)\, V^2 = m \cdot v'^2 \left(1 - \frac{m}{m + M}\right) \quad .$$

Die Größe $1 - m/(m + M)$ ist der Wirkungsgrad des Stoßes, dieser ist um so größer, je kleiner die Masse m des stoßenden Ions ist.

Aus dem Unterschied der Ionisierungsspannungen des positiven und des negativen Ions ergibt sich eine wichtige Folge. Sind in einer Gaspartie sowohl

[1] J. STARK, A. Ph. **4.** 410. 1901; **7.** 420. 1902; Ph. Z. **5.** 51. 1904; V. Ph. G. **6.** 104. 1904. H. SCHWIENHORST, Diss. Göttingen 1903. JOHN S. TOWNSEND, Ph. M. **6.** 598. 1903.

positive wie negative Ionen vorhanden, so können nur die negativen Ionen hier als Ionisatoren auftreten. Denn ehe der Spannungsabfall so groß geworden wäre, daß auf der freien Weglänge der positiven Ionen ihre Ionisierungsspannung läge, tritt bereits Ionisierung durch die negativen Ionen ein, da deren kleinere Ionisierungsspannung einen kleineren Spannungsabfall erfordert. Findet aber einmal Ionisierung statt, so kann der Spannungsabfall nicht weiter durch Vergrößerung der Stromstärke gesteigert werden, weil dann lediglich die Zahl der Ionen gleichzeitig vergrößert wird.

Die positiven Ionen können nur da als Ionisatoren auftreten, wo keine negativen Ionen vorhanden sind oder wo diese eine viel kleinere kinetische Energie besitzen, weil sie am Anfang, die positiven Ionen am Ende ihrer freien Weglänge stehen. Das letztere ist der Fall an der Grenzfläche des durchströmten Gases gegen eine feste oder flüssige Elektrode.

Die Ionisierungsspannung des positiven und des negativen Ions läßt sich mit Hilfe der gemischt unselbständigen Strömung (§ 55—57) bestimmen, indem man das Minimum von Elektrodenspannung durch Variation des Gasdruckes oder Elektrodenabstandes ermittelt, bei welcher die Ionisierung durch Stoß ihren Eintritt in einer stärkeren Zunahme der Stromstärke anzeigt.

§ 15. **Einfluß der Temperatur auf die Ionisierung durch Ionenstoß.**[1] — Für die meisten Gase liegt die Ionisierungsspannung der negativen Ionen zwischen 10 und 50 Volt. Setzen wir sie im Mittel gleich 30 Volt, so berechnet sich die Größenordnung für die Geschwindigkeit der ionisierenden negativen Ionen gemäß der Formel

$$v = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{\Delta V_f}{300}}$$

zu $3{,}35 \cdot 10^8\,\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$. Die Ionisierungsspannung der positiven Ionen liegt zwischen 100 und 500 Volt. Hieraus berechnet sich ($\varepsilon/\mu = 10^4$) die Größenordnung für die Geschwindigkeit der ionisierenden positiven Ionen zu $7{,}75 \cdot 10^6\,\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$.

Nun ist bei 0^0 oder 273^0 absoluter Temperatur die mittlere Geschwindigkeit der neutralen Gasteilchen der Größenordnung nach $1 \cdot 10^5$, bei 1000^0 (1273^0 absolut) $2{,}16 \cdot 10^5\,\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$. Bis zu 1000^0 ist darum die mittlere Geschwindigkeit der neutralen Gasmoleküle klein, verglichen mit der Geschwindigkeit der ionisierenden Ionen. Man kann darum jene mit Bezug auf die Geschwindigkeit der ionisierenden Ionen als feststehend betrachten. Die freie Weglänge der ionisierenden Ionen ist deshalb bis zu etwa 1000^0 unabhängig von der Temperatur. Und da außerdem bis zu dieser Temperatur die Ionenenergie nicht merklich erniedrigt wird (§ 3), so übt die Temperatur der neutralen Gasmasse nur insofern einen Einfluß auf die Ionisierung durch Ionenstoß aus, als sie die Gasdichte oder spez. Molekülzahl, d. h. die Molekülzahl in der Volumeneinheit, ändert. Bei konstanter spez. Molekülzahl ändert sich die Ionisierung durch Ionenstoß praktisch nicht mit der Temperatur.

§ 16. **Ionisierung durch elektrische Strahlen, spez. Kathodenstrahlen.**[2] — Unter einem Ionenstrahl oder elektrischen Strahl verstehen wir ein Ion, dessen Geschwindigkeit so groß ist, daß es in einem elektrischen Felde nicht mehr genau der Richtung der elektrischen Kraft folgt, sondern strahlenartig geradlinig seine Bahn fortsetzt. Die Strahlen der negativen Elektronionen heißen Kathodenstrahlen,

[1] J. Stark, A. Ph. **8.** 829. 1902; Ph. Z. **5.** 56. 1903. — [2] Sv. Arrhenius, W. A. **32.** 545. 1887; **33.** 641. 1888. †P. Lenard, W. A. **56.** 255. 1895; **63.** 253. 1897; A. Ph. **8.** 188. 1902. Th. des Coudres, W. A. **62.** 143. 1897. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, W. A. **66.** 330. 1898. Mc Lennan, Z. Ph. Ch. **37.** 513. 1901; Ph. Tr. **195.** 49. 1901. J. J. E. Durack, Ph. M. **4.** 29. 1902; **5.** 550. 1903. John S. Townsend, Ph. M. **5.** 698. 1903. G. C. Schmidt, A. Ph. **12.** 622. 1903. W. Arnold, W. A. **61.** 327. 1897. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, W. A. **62.** 468. 1897.

insofern sie ihre Geschwindigkeit an einer Kathode erlangen können. Die positiven Ionenstrahlen nennt man auch Kanalstrahlen, insofern sie in Kanälen der Kathode auftreten. Zur Erzeugung von Kathoden- und Kanalstrahlen ist insbesondere der Glimmstrom geeignet. An dessen Kathode ist nämlich der Spannungsabfall sehr groß. Infolgedessen durchlaufen hier auf kurzer Strecke sowohl die auf die Kathode zufliegenden positiven wie die wegfliegenden negativen Ionen eine große Spannungsdifferenz frei und nehmen darum eine große Geschwindigkeit und damit strahlartigen Charakter an.

Da die Ionenstrahlen in der Regel eine weit größere Spannungsdifferenz als die Ionisierungsspannung frei durchlaufen haben, so vermögen sie leicht das von ihnen durchlaufene Gas durch ihren Stoß zu ionisieren. In der Tat zeigt sowohl ein von Kathoden- wie von Kanalstrahlen durchsetztes Gas eine beträchtliche Ionisation. Hierbei kann man die Kanalstrahlen durch ein Loch in der Kathode hindurch aus dem sie erzeugenden Glimmstrome heraus in einen angrenzenden Gasraum treten lassen und hier ihre Ionisierung untersuchen. Die Kathodenstrahlen kann man durch ein kleines Fenster aus dünner Aluminiumfolie hindurch aus dem Glimmstrom heraus in einen beliebigen Gasraum leiten und sie hier als Ionisator benutzen. Die Ionenstrahlen wirken natürlich auch innerhalb des sie erzeugenden Glimmstromes ionisierend auf das von ihnen durchlaufene Gas.

Die Ionisierung durch Ionenstrahlen ist mit einer Absorption ihrer kinetischen Energie verbunden. Die einzelnen Teilchen eines Ionenstrahlenbündels erfahren hierbei an den neutralen Gasmolekülen eine diffuse Zerstreuung.

Über die Ionisierung durch Kathodenstrahlen hat man bis jetzt folgende allgemeinen Resultate erhalten. Je stärker die Kathodenstrahlen von einem Gase absorbiert werden, desto größer ist die dadurch hervorgebrachte Ionisation des Gases. Die Absorption und damit die Ionisation ist um so größer, je größer bei konstanter Temperatur der Gasdruck ist, ferner je kleiner die Geschwindigkeit der angewandten Kathodenstrahlen ist.

Elektrische Strahlen werden auch von radioaktiven Substanzen ausgesandt. Sie ionisieren ebenfalls ein Gas (§ 30).

§ 17. **Ungeschichtete Innenionisierung.**[1] — Findet im Innern eines Gases Ionisierung durch Ionenstoß statt, so heißt derjenige Teil des durchströmten Gases, in dem dies der Fall ist, die positive Lichtsäule. Die positive Lichtsäule kann in zwei Fällen vorkommen, als Bestandteil des primären selbständigen Glimmstromes (§ 59) und der gemischt unselbständigen Strömung (§ 56). In ihr, also im Innern des Gases, sind positive und negative Ionen vorhanden; es kommen indes nur die negativen als Ionisatoren in Betracht (§ 14). Es sind zwei Arten von Ionisierung in der positiven Lichtsäule möglich, die ungeschichtete und die geschichtete Ionisierung.

In der ungeschichteten Innenionisierung ist kein Querschnitt vor dem anderen ausgezeichnet; in einem jeden kommen negative Ionen mit allen möglichen Geschwindigkeiten vor; in einem jeden findet darum Ionisierung statt. Die Ionen, welche in einem Querschnitt mit maximaler Geschwindigkeit eintreffen und dann durch ihren Stoß ionisieren, sind von Querschnitten, die näher der Kathode liegen, ausgegangen und haben dann bis zu jenem mindestens die ganze Ionisierungsspannung ΔV_{f_n} frei durchlaufen.

In der ungeschichteten positiven Lichtsäule ist das Spannungsgefälle dV/dx räumlich konstant. Bedeutet darum λ_n die mittlere freie Weglänge des ionisierenden negativen Ions, so muß für die ungeschichtete Ionisierung in der positiven Lichtsäule die Beziehung erfüllt sein

[1] J. J. Thomson, Ph. M. **1.** 368. 1901. J. Stark, Ph. Z. **2.** 664. 1901; A. Ph. **7.** 426. 1902; **8.** 837. 1902. H. Schwienhorst, Diss. Göttingen 1903.

$$\lambda_n \cdot \frac{dV}{dx} \geqq \Delta V_{fn} \quad .$$

Nun darf man die freie Weglänge der ionisierenden Ionen angenähert umgekehrt proportional der spez. Molekülzahl n_m setzen. Ist p der Gasdruck, T die absolute Temperatur, so ist

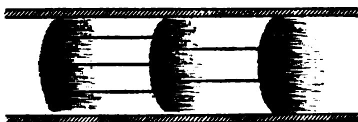
$$p = \varkappa \cdot n_m \cdot T \quad \text{und} \quad \lambda = \frac{k \cdot T}{p} \quad .$$

Demnach läßt sich für das Spannungsgefälle in der ungeschichteten positiven Lichtsäule die Formel aufstellen:

$$\frac{dV}{dx} \geqq \frac{p}{k \cdot T} \cdot \Delta V_{fn} \quad .$$

In der Tat ist, wie wir später sehen werden, hier in weiten Röhren das Spannungsgefälle nahezu unabhängig von der Stromstärke und proportional dem Gasdruck.

§ 18. **Geschichtete Innenionisierung.**[1] — Die geschichtete Innenionisierung findet in der geschichteten positiven Lichtsäule statt. Auch hier kommen als Ionisatoren lediglich die negativen, nicht die positiven Ionen in Betracht. Die verschiedenen Querschnitte sind nunmehr hinsichtlich der Ionisierung nicht mehr gleichwertig; vielmehr sind gewisse Querschnitte vor anderen ausgezeichnet (Figur 150). In dem leuchtenden Anfang einer jeden Schicht ist die Ionisierung durch den Stoß der negativen Ionen, die sich in der Richtung Kathode—Anode bewegen, am stärksten; sie nimmt innerhalb der Schicht nach der Anode zu ab und erreicht in dem dunklen Schichtende ein Minimum, um dann im Anfang der nächsten Schicht rasch wieder zu einem Maximum zu steigen. Damit die negativen Ionen vermöge ihrer kinetischen Energie im leuchtenden Anfang einer jeden Schicht neutrale Atome zu ionisieren vermögen, müssen sie in der vorausgehenden Schicht von dem vorausgehenden Zusammenstoß an ihre Ionisierungsspannung frei durchlaufen haben. Da einerseits im Anfang einer jeden Schicht durch Stoß negative Ionen neu entstehen, also erst von hier ab in Bewegung gesetzt werden, da sie andererseits im Anfang der nächstfolgenden Schicht ihre kinetische Energie bei der Ionisierung durch ihren Stoß abgeben, so stellt die Länge einer Schicht, gemessen von ihrem leuchtenden Anfang bis zu ihrem dunklen Ende, mit Annäherung die freie Weglänge der ionisierenden negativen Ionen unter den gegebenen Umständen dar, und die auf der Länge einer Schicht liegende Spannungsdifferenz die Ionisierungsspannung der negativen Ionen unter den gegebenen Verhältnissen. Aus den bisherigen Messungen an der geschichteten positiven Lichtsäule kann man als Ionisierungsspannung der negativen Ionen in Annäherung folgende Werte entnehmen, für Luft $\Delta V_{nf} = 30$ Volt, für Stickstoff 27 Volt.



Figur 150.

Eine jede Schicht erhält zu der Ionisierung in ihrem Innern die negativen Ionen mit großer kinetischer Energie aus der vorangehenden Schicht und liefert selbst wieder nach der Anode zu in die nächstfolgende Schicht die negativen Ionen zur Ionisierung. Eine Veränderung in der Lage der ersten Schichten, von der Kathode weg gezählt, zieht eine Veränderung der Lage der folgenden Schichten

[1] E. GOLDSTEIN, B. B. 1876. p. 292; W. A. **12.** 273. 1881. K. WESENDONCK, W. A. **26.** 81. 1885. A. SCHUSTER, Pr. R. S. **47.** 526. 1890. W. P. GRAHAM, W. A. **64.** 71. 1898. †J. STARK, A. Ph. **3.** 236. 1900; **5.** 110. 1901; **7.** 427. 1902. J. J. THOMSON, Ph. M. **50.** 278. 1900; **1.** 368. 1901.

nach sich, nicht umgekehrt. Die Lage der ersten Schicht selbst ist bedingt durch die unmittelbar von der Kathode her aus der negativen Glimmschicht kommenden negativen Ionen. Verschiebt man darum die Kathode unter Konstanthaltung der Stromstärke, so verschieben sich mit ihr die positiven Schichten, wie wenn sie fest mit ihnen verbunden wären. Verschiebt man die Anode, so bleiben die Schichten unverändert fest liegen; nähert sie sich der Kathode, so verschwinden in ihr positive Schichten; entfernt man sie, so wachsen neue Schichten scheinbar aus ihr, in Wirklichkeit aus der jeweilig letzten Schicht heraus, ohne daß sich die Lage und Form der übrigen Schichten ändert.

§ 19. **Zweifache Grenzionisierung an der Kathode.**[1] — Unmittelbar an der Oberfläche einer Elektrode können innerhalb der elektrischen Strömung immer nur Ionen des einen Vorzeichens, nämlich die auf die Elektrode zuwandernden Ionen durch ihren Stoß das Gas ionisieren. Denn die von der Elektrode wegwandernden Ionen haben hier, da sie noch keine Spannungsdifferenz durchlaufen haben, noch nicht eine genügend große kinetische Energie.

Damit an der Elektrode die Ionisierung aufrecht erhalten bleibe, darf die Zufuhr von zuwandernden Ionen nicht aufhören. Diese müssen entweder aus größerer Entfernung aus dem Gasinnern von irgend einem Ionisator geliefert werden, oder sie müssen in der Nähe der Elektrode im Gas selbst wieder durch Ionenstoß erzeugt werden. Dies hat durch die von der Elektrode wegwandernden Ionen zu geschehen. Im ersten Falle hat man eine einfache, im zweiten eine zweifache Grenzionisierung. In diesem Falle liegen nämlich an der Elektrode parallel zueinander zwei Ionisierungspartien. In der einen wirken die auf die Elektrode zuwandernden Ionen; sie liegt unmittelbar an der Elektrodenoberfläche. In der zweiten Ionisierungspartie wirken die wegwandernden Ionen; sie liegt bereits im Innern des Gases. In der ersten wird die Ionenenergie durch die Nähe des Elektrodenmetalls (§ 5) erniedrigt und damit die Ionisierung durch eine Art katalytischer Wirkung unterstützt; in der zweiten Ionisierungspartie findet diese Wirkung nicht mehr statt. Beide Ionisierungspartien bedingen sich gegenseitig, indem sie einander Ionen zur Ionisierung liefern. Verhindert man an einer Stelle das Zustandekommen der einen, so verhindert man damit auch gleichzeitig das Entstehen der anderen.

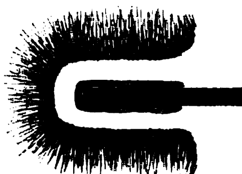
Wir betrachten zunächst die zweifache Grenzionisierung an der Kathode. In diesem Falle wandern positive Ionen auf die Elektrode zu, negative von ihr weg. Erfolgt nicht durch einen anderen Ionisator, beispielsweise durch hohe Temperatur, Ionisierung, sondern ausschließlich durch Ionenstoß, so stellen sich folgende Verhältnisse ein. Unmittelbar an der Kathodenoberfläche ionisieren die positiven Ionen das Gas in der sogenannten ersten schwach leuchtenden Kathodenschicht. Parallel zu dieser im Innern des Gases, in der negativen Glimmschicht ionisieren die von der Kathode wegfliegenden negativen Ionen das Gas. Zwischen erster Kathodenschicht und negativer Glimmschicht liegt der dunkle Kathodenraum; Figur 151 stellt die Erscheinung an einer drahtförmigen Kathode dar; Figur 152 gibt einen Teil davon.

Die zwei Ionisierungspartien, erste Kathodenschicht und negative Glimmschicht, bedingen einander, indem sie sich gegenseitig negative bezw. positive Ionen liefern zur Aufrechterhaltung der Ionisierung. Verhindert man das Zustandekommen eines Teiles einer der zwei Partien, so kann auch der ihr entsprechende Teil der anderen Partie nicht bestehen. Bringt man beispielsweise in den dunklen Kathodenraum zwischen Glimmschicht und Kathodenschicht einen festen Körper, etwa einen Stift, so wirft dieser auf die Kathode in die leuchtende Kathodenschicht und in die negative Glimmschicht einen Schatten. Von dieser schirmt

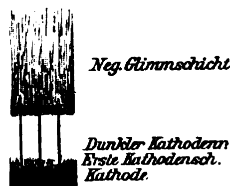
[1] A. Wehnelt, W. A. **67.** 421. 1899. J. J. Thomson, Ph. M. **50.** 278. 1900; **1.** 368. 1901. J. Stark, A. Ph. **7.** 432. 1902; Ph. Z. **3.** 403. 1902; V. Ph. G. **6.** 104. 1904.

er nämlich die negativen, von jener die positiven Ionen ab und verhindert so in den Schattengebieten die Ionisierung. In gleicher Weise kann sich die Gefäßwand zwischen Glimmschicht und Kathode schieben und so das Zustandekommen eines Teiles der ersten Kathodenschicht verhindern.

Dadurch, daß das positive Ion die Strecke zwischen Anfang der negativen Glimmschicht und Kathode und damit die auf dieser Strecke liegende Spannungs-



Figur 151.



Figur 152.

differenz, den Kathodenfall, frei durchläuft, gewinnt es eine genügend große kinetische Energie zur Ionisierung neutraler Gasteilchen an der Kathodenoberfläche. Der kleinste Wert des Kathodenfalles, der normale Kathodenfall, ist die Ionisierungsspannung des positiven Ions für das betreffende Gas gegen das betreffende Metall. Die Strecke zwischen Anfang der negativen Glimmschicht und der Kathode, die Länge des dunklen Kathodenraumes, ist mit Annäherung gleich der freien Weglänge des positiven Ions unter den gegebenen Umständen. Die nachstehende Tabelle gibt Ionisierungsspannungen des positiven Ions (Werte des normalen Kathodenfalles).

Metall	Platin	Magnesium
Wasserstoff .	298	168
Stickstoff . .	232	207

Da die freie Weglänge des negativen Ions (Elektronions) bei gleichem Gasdruck größer ist als diejenige des positiven, so wird die Strecke zwischen Kathode und negativer Glimmschicht zum größten Teile auch von den negativen Ionen frei durchlaufen; die auf dieser Strecke liegende Spannungsdifferenz, die Ionisierungsspannung der positiven Ionen, genügt darum für die negativen Ionen längst, um sie zur Ionisierung des Gases in der negativen Glimmschicht zu befähigen. Da ihre Ionisierungsspannung nicht über 50 Volt beträgt, da sie aber selbst im ungünstigsten Falle 100—400 Volt durchlaufen, so besitzen sie in der negativen Glimmschicht eine so große kinetische Energie, daß schon ein einziges negatives Ion mehrere neutrale Teilchen ionisieren kann. Die von ihnen in der negativen Glimmschicht bewirkte Ionisierung ist darum groß und ausgedehnt, größer als diejenige in der ersten Kathodenschicht.

§ 20. **Zweifache Grenzionisierung an der Anode.**[1] — Die zweifache Grenzionisierung an der Anode ist durchaus analog der zweifachen Grenzionisierung an der Kathode. Es sind wieder zwei einander bedingende Ionisierungspartien vorhanden; die eine liegt wieder unmittelbar an der Elektrodenoberfläche, die andere parallel zu ihr im Innern des Gases. Aber hier wirken nunmehr die positiven, unmittelbar an der Metallfläche die negativen Ionen. Die Spannungsdifferenz zwischen der Anode und der im Gase liegenden Ionisierungspartie ist in ihrem kleinsten Betrag wiederum die Ionisierungsspannung der positiven

[1] J. STARK, A. Ph. 7. 435. 1902; V. Ph. G. 6. 112. 1904.

Ionen, aber nicht mehr gegen ein Metall, sondern gegen das Gasinnere. Da sie nicht durch die katalytische Wirkung des Metalls erniedrigt wird, so ist sie größer als die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für dasselbe Gas gegen ein Metall. Beispielsweise für Luft gegen Platin beträgt sie 350 Volt, gegen das Luftinnere ungefähr 440 Volt. Die negativen Ionen, die ebenfalls diese Spannungsdifferenz frei durchlaufen, gewinnen dadurch eine viel größere kinetische Energie, als sie eigentlich zur Ionisierung benötigen, zumal sie hier an der Oberfläche des Anodenmetalls durch dessen katalytische Wirkung unterstützt werden.

Die zweifache Grenzionisierung an der Anode ist nur dann möglich, wenn nicht aus dem Gasinnern, etwa von der positiven Lichtsäule oder von der Kathode her, negative Ionen an die Anode geliefert werden, wenn eben die von der Anode ausgehenden positiven Ionen gezwungen sind, zur Aufrechterhaltung der Ionisierung die negativen Ionen durch ihren Stoß selbst zu liefern. Im entgegengesetzten Falle findet nur einfache Grenzionisierung an der Anode statt. Um demgemäß die zweifache Grenzionisierung zu erhalten, hat man eine besondere Versuchsanordnung anzuwenden. Man muß das Zustandekommen der weniger Spannungsdifferenz erfordernden zweifachen Grenzionisierung an der Kathode verhindern, indem man die Entstehung eines großen Spannungsabfalles an der Kathode erschwert, an der Anode erleichtert. Dies erreicht man dadurch, daß man als Anode eine scharfe Spitze nimmt, als Kathode eine Platte.

§ 21. **Einfache Grenzionisierung an der Anode.**[1] — Werden die Ionen, welche auf eine Elektrode zuwandern, in größerer Entfernung im Gasinnern oder an der anderen Elektrode erzeugt, so können sie an jener Elektrode durch ihren Stoß das Gas ionisieren, ohne daß gleichzeitig parallel dazu eine zweite Ionisierungspartie vorhanden ist. Man hat dann den Fall der einfachen Grenzionisierung. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Ionen bis zu der Elektrodenoberfläche hin mindestens ihre Ionisierungsspannung frei durchlaufen haben. Da die Ionisierung unmittelbar an der Elektrodenoberfläche stattfindet, so wird die Ionisierungsspannung in diesem Falle immer durch die katalytische Wirkung des Metalls erniedrigt.

Die einfache Grenzionisierung kommt am häufigsten bei der Anode vor. Infolge der an ihr stattfindenden elektrischen Konzentrationsänderung stellt sich in der unmittelbar an ihr liegenden Gasschicht ein beträchtlicher Spannungsabfall her (§ 132). Ist dieser größer als die Ionisierungsspannung der negativen Ionen gegen das Anodenmetall, so können diese an der Anodenoberfläche das Gas durch ihren Stoß ionisieren. Dies findet beispielsweise an der Anode des Glimmstromes statt. Diese ist in der Regel mit einer leuchtenden Schicht bedeckt; in dieser erfolgt einfache Grenzionisierung durch die negativen Elektronionen, welche aus dem negativen Glimmlicht oder aus der positiven Lichtsäule herkommen. Schirmt man diese ionisierenden negativen Ionen von einem Teil der Anode etwa durch einen ihr sehr nahe gerückten Stift ab, so wird dieser Teil von Ionisierung und Licht entblößt.

Ein anderer Fall, in dem einfache Grenzionisierung durch Ionenstoß an der Kathode oder Anode wirksam ist, liegt in der gemischt unselbständigen Strömung vor (§ 56 u. 57).

IV. Ionisierung durch ultraviolettes Licht.[2]

§ 22. **Lichtabsorption und Ionisierung.** — Besitzt ein negatives Elektron innerhalb des Neutralverbandes eines Atoms die gleiche Schwingungszahl wie die

---

[1] C. A. Skinner, Ph. M. **50.** 572. 1900. J. J. Thomson, Ph. M. **1.** 368. 1901. J. Stark, A. Ph. **7.** 436. 1902. — [2] Sv. Arrhenius, W. A. **33.** 638. 1888. E. Branly, C. R. **110.** 751. 898. 1890; **120.** 829. 1895. † P. Lenard, A. Ph. **1.** 486. 1900; **3.** 298. 1900.

einfallenden Lichtstrahlen, so wird es durch diese zu intensiven Eigenschwingungen erregt; indem es resoniert und absorbiert, sammelt es an sich die Energie einer Reihe von einfallenden Wellenlängen an; es wächst mit der absorbierten Energie rasch sein maximaler Abstand von der Ruhelage und kann schließlich so groß werden, daß eine Lostrennung des negativen Elektrons von seinem positiven Restatom erfolgt. Bei dieser Ionisierung durch Lichtwellen ist also Resonanz und selektive Absorption notwendig. Wenigstens ein Teil der absorbierten Lichtenergie wird hierbei in Form von potentieller Energie latent.

Es zeigt sich nun, daß ultraviolettes Licht von sehr großer Brechbarkeit ein Gas zu ionisieren vermag; hierbei wird es absorbiert. Die Absorption ist um so stärker, je größer die bewirkte Ionisation ist. Doch ist nicht umgekehrt die Absorption mit einer entsprechend großen Ionisierung verbunden; denn ein Gasteilchen kann durch Lichtabsorption eine Vergrößerung der Schwingungsenergie der in ihm gebundenen Elektronen erfahren, ohne daß diese durch Ionisierung frei werden. Ohne weiteres ist zu verstehen, daß die Absorption von ultraviolettem Licht in einem Gase und die dadurch bewirkte Ionisation proportional dem Druck ist.

§ 23. **Nachweis der Ionisierung.** — Die hier ins Auge gefaßte Ionisierung durch ultraviolettes Licht erfolgt im Innern eines Gases. Von ihr ist eine andere Wirkung des Lichtes, speziell des ultravioletten zu unterscheiden, nämlich die lichtelektrische Zerstreuung. Diese besteht in einer Elektrisierung eines Gases an einem Fremdkörper, speziell an einem Metall, indem das auffallende Licht aus diesem negative Ionen, und zwar ausschließlich negative, nicht positive in das angrenzende Gas frei macht. Die Ionisierung durch ultraviolettes Licht dagegen erzeugt im Gase sowohl positive wie negative Ionen.

Zum reinlichen Nachweis der Ionisierung eines Gases durch ultraviolettes Licht hat man die lichtelektrische Zerstreuung zu berücksichtigen, eventuell auszuschließen. Als Lichtquelle verwendet man einen kurzen intensiven Funken zwischen Aluminiumpolen. Funkenstrecke samt Induktorium bringt man in einen Blechkasten; dieser habe ein kleines Quarzplattenfenster, durch welches das Licht des Funkens austreten kann. Man bringt die Funkenstrecke dem Quarzfenster bis auf 1 cm nahe.

Bringt man in den Gang der Lichtstrahlen, etwa 3 cm von dem Quarzfenster entfernt, einen positiv oder negativ geladenen Leiter, so verliert er rasch seine Ladung, da nunmehr im Gase positive und negative Ionen erzeugt werden. Stellt man den Leiter in größerer Entfernung (50 cm) auf, so verliert er durch die jetzt allein wirksame lichtelektrische Zerstreuung nur mehr eine negative Ladung, wenn er überhaupt lichtelektrisch empfindlich ist. Wenn er unempfindlich ist oder man ihn unempfindlich macht, indem man ihn mit einer Schicht Wasser oder Seifenlösung bedeckt, so verliert er eine negative Ladung durch Bestrahlung ebensowenig wie eine positive. Nähert man ihn jedoch im unempfindlichen Zustand dem Quarzfenster, so verliert er allein durch Ionisierung wieder schnell seine Ladung, mag sie positiv oder negativ sein.

Eine zweite Art der Ionisierung eines Gases durch ultraviolettes Licht unter Ausschluß der lichtelektrischen Zerstreuung nachzuweisen, besteht in folgendem. Man bläst oder saugt das Gas aus dem ultravioletten Lichtbündel heraus gegen einen positiv oder negativ geladenen Leiter, der mit einem Elektrometer verbunden ist; dieses zeigt dann einen Ladungsverlust an. Auf dem Wege zwischen dem Ionisierungsgebiet und dem Leiter können nämlich nicht alle positiven und negativen Ionen durch Molisierung verschwinden.

Endlich läßt sich die Ionisierung durch ultraviolettes Licht in folgender Weise zeigen. Man läßt das ultraviolette Lichtbündel in unmittelbarer Nähe des Quarzfensters zwischen zwei Metallplatten hindurchgehen, ohne daß diese von Strahlen getroffen werden. Erteilt man den Platten entgegengesetzte Ladungen,

so geht, solange ultraviolettes Licht wirkt, zwischen ihnen durch das Gas ein elektrischer Strom über.

§ 24. **Wirksame Strahlen in verschiedenen Gasen.** — Der Versuch lehrt, daß nur solche Strahlen ein Gas zu ionisieren vermögen, welche von ihm absorbiert werden. Ein Lichtbündel möge eine Gaspartie ionisieren. Die Ionisierung erlischt, wenn man das Bündel zuvor durch eine längere Schicht des gleichen Gases gehen läßt.

Luft wird durch Strahlen ionisiert, welche dem äußersten Ultraviolett angehören. Mittels einer sie nicht absorbierenden Linse aus Quarz oder Flußspat läßt sich aus der Brennweite ihre Wellenlänge bestimmen; sie liegt zwischen 0,00016 und 0,00019 mm, für Wasserstoff liegen die wirksamen Wellen zwischen 0,00014 und 0,00019 mm. In der nachstehenden Tabelle (nach LENARD) ist die Ionisierung durch Aluminiumfunkenlicht für verschiedene Gase in einer willkürlichen Einheit angegeben.

Gas	Ionisierung
Kohlensäure . .	8,0
Luft	5,8
Sauerstoff . . .	3,9
Leuchtgas . . .	3,6
Wasserstoff . . .	3,7

Hierzu ist zu bemerken, daß Leuchtgas das Licht stark absorbiert und doch wenig ionisiert wird; im Wasserstoff ist die Absorption und auch die Ionisierung gering.

V. Ionisierung durch Röntgenstrahlen.

§ 25. **Absorption der Röntgenstrahlen und Ionisierung.**[1] — Wie unten näher ausgeführt ist, haben wir die Röntgenstrahlen als elektromagnetische Impulse zu betrachten, die sich im Äther mit Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen; sie sind ultraviolettes Licht von noch kleinerer Wellenlänge, als die eben behandelten ultravioletten Lichtstrahlen besitzen. Der Bewegungsantrieb, den sie einem negativen Elektron beim Hinwegziehen über ein neutrales Atom erteilen, kann so groß werden, daß sich das Elektron von seinem positiven Restatom trennt und frei wird. Die Röntgenstrahlen vermögen darum, wie schon längere ultraviolette Lichtwellen, ebenfalls ein Gas zu ionisieren. Hierbei wird ein Teil ihrer elektromagnetischen Energie absorbiert und in potentielle Ionenenergie verwandelt.

Indem man einerseits die in einem Gase absorbierte Röntgenstrahlenenergie bestimmt, andererseits die Gesamtzahl der dadurch erzeugten Ionen, läßt sich die Ionisierungsarbeit der Röntgenstrahlen bestimmen; diese ergab sich in einem Falle zu $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ Erg.

Je größer die Absorption der Röntgenstrahlen in einem Gase ist, desto größer ist auch dessen Ionisierung. Es sei im voraus bemerkt, daß es entsprechend verschiedenen Wellenlängen der ultravioletten Strahlung verschiedene Arten von Röntgenstrahlen gibt; sie unterscheiden sich durch den Grad ihrer Absorbierbarkeit durch denselben Körper. Sie sind um so weniger absorbierbar, je größer die Elektrodenspannung ist, von der sie im Röntgenrohre erzeugt werden, oder je kleiner ihre Wellenlänge ist.

§ 26. **Nachweis der Ionisierung.**[2] — Beim Nachweis der Ionisierung durch Röntgenstrahlen hat man folgende Vorsichtsmaßregeln zu beobachten. Um elek-

[1] E. RUTHERFORD u. MC CLUNG, Pr. R. S. **67.** 245. 1900; Ph. Z. **2.** 53. 1900; Ph. Tr. **196.** 25. 1901. — [2] † W. K. RÖNTGEN, Würzb. Ber. 1895. p. 137; 1896. p. 11; B. B. 1897. p. 576; W. A. **64.** 1. 12. 18. 1899. † A. RIGHI, C. R. **122.** 376. 601. 1896; Rend. Linc. **5.** 342. 1896; Mem. Bol. (5) **5.** 723. 1896. E. VILLARI, C. R. **123.** 107. 418. 446. 598.

trische Einwirkungen des Induktoriums und Röntgenrohres auf das Versuchsfeld zu vermeiden, schließt man diese beiden in einen Metallblechkasten ein; die Strahlen läßt man aus diesem durch ein Fenster von dünnem Aluminiumblech in den Versuchsraum treten.

Fallen Röntgenstrahlen auf irgend einen Körper, speziell auf Metall, so sendet dieses selbst wieder Strahlen aus, die Sekundärstrahlen, welche verschieden sind von den einfallenden Strahlen und ein Gas ebenfalls zu ionisieren vermögen. Um die Sekundärstrahlen beim Nachweis der Ionisierung durch die primären Strahlen auszuschließen, verfährt man in folgender Weise.

Man läßt aus einem Diaphragma in einer Bleiplatte Röntgenstrahlen austreten; das von ihnen durchlaufene Gas bläst oder saugt man gegen einen geladenen Leiter, der mit einem Elektrometer verbunden ist. Dieses zeigt dann eine rasche Abnahme der positiven oder negativen Ladung. Oder man bringt das von einem Röntgenstrahlenbündel durchlaufene Gas zwischen zwei Metallplatten, aber so, daß diese nicht selbst von den Strahlen getroffen werden. Die eine von ihnen leitet man zur Erde ab, die andere verbindet man mit einem Elektrometer und lädt sie. Sowie dann die Röntgenstrahlen wirken, kehrt die Elektrometernadel in ihre Ruhelage zurück.

§ 27. **Abhängigkeit der Ionisierung.** — Der Grad der Ionisierung eines Gases durch Röntgenstrahlen hängt, wie bereits bemerkt wurde, von der Art der Röntgenstrahlen ab. Eine bestimmte Art ionisiert ein Gas um so stärker, je größer ihre Intensität ist.

Die Ionisation, welche in einem bestimmten Gase durch eine Röntgenstrahlenart hervorgebracht wird, ist proportional dem Drucke des Gases. Bestimmt man für ein Gas den Absorptionskoeffizienten, so soll man mit homogenen Strahlen arbeiten. In der nachstehenden Tabelle (nach Rutherford) ist für verschiedene Gase der Absorptionskoeffizient k (nach der Formel $I = I_0 \cdot e^{-k \cdot d}$) von Röntgenstrahlen und die von ihnen hervorgebrachte Ionisation, bezogen auf Luft, angegeben.

	Absorptions-koeffizient	Ionisation
Wasserstoff	klein	0,5
Luft	0,001	1
Sauerstoff	ungefähr 0,001	1,2
Stickstoff	„	0,9
Kohlensäure	„	1,2
Schwefeldioxyd	0,0025	4
Schwefelwasserstoff	0,0037	6
Chlorwasserstoff	0,0065	11
Chlor	0,0095	18

1896; **125.** 167. 1897; Rend. Nap. **2.** 157. 1896; N. C. (4) **6.** 113. 1897. H. Piltischikoff, C. R. **122.** 839. 1896. A. Battelli, u. A. Garbasso, N. C. (4) **3.** 321. 1896. A. Wehnelt, Naturw. R. **11.** 672. 1896. A. Sella u. Q. Maiorana, Rend. Linc. (5) **5.** 323. 389. 1896. F. Braun, W. A. **59.** 688. 1896. J. J. Thomson, Pr. R. S. **59.** 274. 1896; Pr. Cambr. S. **10.** 10. 1898. J. J. Thomson u. Mc Clelland, Pr. Cambr. S. **9.** 126. 1896. †J. J. Thomson u. E. Rutherford, Ph. M. (5) **42.** 392. 1896. †J. Perrin, C. R. **122.** 351. 1896; J. Ph. (3) **5.** 350. 1896; **6.** 425. 1897; A. Ch. Ph. (7) **11.** 496. 1897; Ecl. El. (4) **10.** 481. 1897. L. Benoist, C. R. **124.** 146. 1897. A. Campetti, Rend. Linc. (5) **6.** 43. 1897. C. D. Child, Ph. R. **5.** 193. 285. 1897; W. A. **65.** 152. 1898. †E. Rutherford, Ph. M. (5) **43.** 241. 1897. J. C. Beattie u. M. Smoluchowski de Smolan, Ph. M. (4) **43.** 418. 1897. †A. Winkelmann, W. A. **66.** 1. 1898. H. Starke, ibid. **66.** 1009. 1898. S. Guggenheimer, Arch. Gen. (4) **5.** 222. 1898; V. D. Ph. G. **1.** 272. 1899. W. Hillers, W. A. **68.** 196. 1899.

§ 28. **Die Sekundärstrahlung.**[1] — Fallen Röntgenstrahlen auf einen Körper oder durchlaufen sie einen Körper, so regen sie diesen zur Aussendung von neuen Strahlen an, und zwar gehen diese nicht bloß von der Oberfläche des Körpers aus, sondern auch von seinen inneren von einfallenden Strahlen getroffenen Teilen. Die Sekundärstrahlen verhalten sich zum Teil wie Röntgen-, zum Teil wie gewöhnliche ultraviolette Strahlen. Auch lassen sich Kathodenstrahlen unter ihnen nachweisen.

Die Sekundärstrahlen sind im allgemeinen viel stärker absorbierbar als die primären Röntgenstrahlen. Sie werden daher schon in einer dünnen (1—2 cm) Gasschicht stark geschwächt; sie sind darum aber auch stärkere Ionisatoren als die primären Röntgenstrahlen.

Nicht bloß feste und flüssige Körper senden nach allen Seiten Sekundärstrahlen aus, wenn Röntgenstrahlen in sie eindringen, sondern auch Gase, indem sie so die einfallenden Strahlen scheinbar nach allen Richtungen zerstreuen. Doch ist die Sekundärstrahlung der Gase schwach, am stärksten ist diejenige der Metalle und zwar im allgemeinen um so stärker, je größer das Atomgewicht ist; Platin beispielsweise gibt eine viel stärkere Sekundärstrahlung aus als Aluminium.

Läßt man auf eine geladene mit einem Elektrometer verbundene Metallplatte Röntgenstrahlen direkt auffallen, so erfolgt der Verlust der Ladung rasch, viel rascher, als wenn die Röntgenstrahlen nur an der Metallplatte vorbeistreifen, ohne sie zu berühren. In diesem Falle wirken nämlich nur die primären Röntgenstrahlen; in jenem tritt zu deren Wirkung noch diejenige der Sekundärstrahlen, welche von der Metallfläche ausgesandt werden. Und zwar verliert unter sonst gleichen Umständen eine Metallplatte durch auffallende Röntgenstrahlen ihre Ladung um so rascher, je größer das Atomgewicht des Metalles ist, so eine Platinplatte schneller als eine Aluminiumplatte.

VI. Ionisierung durch Becquerelstrahlen.

§ 29. **Natur der Becquerelstrahlen.** — Über die Untersuchungen der von radioaktiven Substanzen ausgesandten Strahlen wird in dem Artikel über die Radioaktivität genauer berichtet. Hier sei lediglich das Resultat jener Untersuchungen kurz vorausgenommen.

Die Strahlung der radioaktiven Substanzen ist nach ihrem Entdecker Becquerel benannt. Sie setzt sich aus Strahlen verschiedener Natur zusammen. Es sind unter ihnen negativ geladene Strahlen und positiv geladene Strahlen nachgewiesen worden; jene heißen nach Rutherford auch β-Strahlen und sind wenig absorbierbar, diese heißen α-Strahlen und sind stark absorbierbar. Außerdem kommen sehr wenig absorbierbare, elektrisch und magnetisch nicht ablenkbare Strahlen, γ-Strahlen, unter ihnen vor; diese sind wahrscheinlich Röntgenstrahlen. Vielleicht lassen sich unter den stark absorbierbaren α-Strahlen auch noch ultraviolette Strahlen nachweisen.

Da nach dem Obigen die elektrischen Strahlen und die Röntgenstrahlen ein Gas zu ionisieren vermögen, so ist verständlich, daß diese Fähigkeit auch den Becquerelstrahlen zukommt. Die Becquerelstrahlen rufen wie die elektrischen und Röntgenstrahlen beim Auftreffen auf die Moleküle eines Körpers Sekundär-

[1] † K. W. Röntgen, Würzb. Ber. 1895. p. 137; 1896. p. 11; B. B. 1897. p. 576; W. A. **64.** 18. 1898. L. Benoist und D. Hurmuzescu, C. R. **122.** 779. 926. 1896. † G. Sagnac, C. R. **125.** 168. 230. 942. 1897; **126.** 36. 467. 521. 887. 1898; **127.** 46. 1898; **128.** 300. 546. 1899; Ecl. El. (5) **14.** 466. 509. 547. 1898; **18.** 64. 1899; J. Ph. **8.** 65. 1899 D. Hurmuzescu, Ecl. El. (5) **15.** 166. 1898; **16.** 314. 1898; C. R. **12.** 422. 1899. J. Perrin, C. R. **126.** 243. 1898. C. D. Child, W. A. **65.** 152. 1898. John S. Townsend, Pr. Cambr. S. **10.** 217. 1900. E. Dorn, Arch. Néerl. (2) **5.** 595. 1900. P. Curie u. G. Sagnac, C. R. **130.** 1013. 1900. P. Langevin, A. Ch. Ph. **28.** 433. 1903.

strahlen hervor; diese können ihrerseits ebenfalls wie die primären Strahlen ein Gas ionisieren.

§ 30. **Ionisierung durch Becquerelstrahlen.**[1] — Bringt man eine radioaktive Substanz in die Nähe eines geladenen Elektroskopes, so verliert dieses schnell seine Ladung, mag sie positiv oder negativ sein. Indem die Becquerelstrahlen ionisieren, werden sie absorbiert; je stärker eine Art von Becquerelstrahlen absorbiert wird, desto größer ist auch die dadurch hervorgebrachte Ionisation; unter sonst gleichen Umständen ist die Absorption und Ionisation in einem Gase um so größer, je größer dessen Druck ist.

Bei demselben radioaktiven Präparate ist die Ionisierung durch die α-Strahlen größer als diejenige durch die β-Strahlen, sehr wenig ionisieren die wenig absorbierbaren γ-Strahlen.

Verschiedene Gase werden von einer und derselben Art von Becquerelstrahlung in verschiedenem Maße ionisiert. Ein Beispiel hierfür gibt die nachstehende Tabelle (nach STRUTT). Die von Radium, Polonium und einem radioaktiven Uransalz in verschiedenen Gasen bewirkten Ionisationen (genauer Ionisierungsstärken) sind mit der Ionisation in Luft verglichen; die Zahlen wurden durch Beobachtung des Sättigungsstromes gefunden.

Ionisation, bezogen auf Luft, bewirkt durch Becquerelstrahlen.

Gas	Dichte bezw. auf Luft	Radium		Polonium	Uransalz
		Wenig absorbiert	Stark absorbiert		
Wasserstoff . . .	0,0693	0,157	0,218	0,226	0,213
Luft	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Sauerstoff	1,11	1,21	—	1,16	—
Kohlensäure . . .	1,53	1,57	—	1,54	—
Schwefeldioxyd . .	2,19	2,32	1,92	2,04	2,08
Chloroform . . .	4,32	4,89	3,74	4,44	—
Methyljodid . . .	5,05	5,18	—	3,51	3,55

Zum Nachweis der Becquerelstrahlen kann ihre Wirkung auf die photographische Platte dienen. Indes ist dies Verfahren nicht vorteilhaft. Erstens rufen auf ihr die wenig absorbierbaren Strahlen nur einen geringen Eindruck hervor; zweitens sind häufig lange Expositionszeiten notwendig, was zu Unzuträglichkeiten führen kann. Der photographischen Methode ist darum die elektrische vorzuziehen. Diese besteht darin, die von Becquerelstrahlen in einem Gase hervorgebrachte Ionisierung durch Beobachtung der Sättigungsstromstärke zu messen; dies geschieht in der Regel mit dem Elektrometer. Insofern die Radioaktivität auf einer Umwandlung chemischer Atome beruht, tritt zum Nachweis der hierbei in Reaktion tretenden chemischen Massen das Elektrometer an die Stelle der Wage und übertrifft diese weit an Empfindlichkeit. Angenommen, die von dem Sättigungsstrom an den Ionen fortgeführte Masse sei von gleicher Größenordnung wie die Masse der Atome, infolge von deren Umwandlung die Ionen im Gase unter Vermittelung der Brecquerelstrahlen erzeugt wurden, so dient das Elektrometer dazu, eine chemische Änderung an einer sehr kleinen Masse zu verfolgen. Es ist leicht mit dem Elektrometer $3 \cdot 10^{-13}$ Coulomb zu messen; diese Elektrizitätsmenge entspricht für Wasserstoff einer Masse von $3 \cdot 10^{-18}$ g.

[1] H. BECQUEREL, C. R. **122.** 559. 689. 764. 1086. 1896; **123.** 856. 1896; **124.** 438. 800. 1897. G. C. SCHMIDT, W. A. **65.** 141. 1898. E. RUTHERFORD, Ph. M. (5) **47.** 109. 1899. J. ELSTER u. H. GEITEL, Ph. Z. **1.** 11. 1899. P. u. S. CURIE, C. R. **130.** 647. 1900. R. J. STRUTT, Nat. **61.** 539. 1900; Pr. R. S. **68.** 126. 1901. E. RUTHERFORD u. S. G. GRIER, Ph. M. **4.** 325. 1902. M. CANTOR, A. Ph. **9.** 452. 1902. E. RUTHERFORD u. F. SODDY, Ph. M. **4.** 704. 1902. F. SODDY, Trans. Chem. Soc. **81.** 860. 1902. J. J. E. DURACK, Ph. M. **5.** 550. 1903.

§ 31. **Selbstionisation.**[1] — Ein Gas sei in einen Metallzylinder eingeschlossen; dieser diene als die eine Elektrode; in ihn tauche, von ihm gut isoliert, eine zweite Elektrode; diese sei mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden. Ist die zweite Elektrode und mit ihr das Elektrometer geladen worden, so verschwindet allmählich die Ladung, indem sie durch das Gas nach dem Zylinder zur Erde fließt. Oder war die innere Elektrode erst ungeladen, dagegen die äußere geladen, so zeigt das Elektrometer eine allmählich zunehmende Ladung der inneren Elektrode an. Dieses Strömen von Elektrizität, das in einem Gase auch ohne künstliche und absichtliche Ionisierung stattfindet, wird nicht durch Gegenwart von Staub oder Wasserdampf bedingt, sondern beruht auf dem Vorhandensein von positiven und negativen Ionen in dem Gase.

Da diese Ionisation auch ohne künstliche Ionisierung und unter allen Umständen in den Gasen auftritt, so suchte man die Ursache in dem Gase selbst und nannte sie freiwillige (spontaneous) oder Selbstionisation. Man war geneigt, sie auf die Zusammenstöße sehr schneller Moleküle, also auf Temperatur zurückzuführen. Diese Ansicht hat sich indessen als falsch erwiesen.

Die Selbstionisation der Gase wird durch Becquerelstrahlen bewirkt. Dies ist aus folgenden Beobachtungen zu schließen.

Die in der Zeiteinheit in einem größeren abgeschlossenen Luftvolumen gebildete Zahl von Ionen ist bis zu $^1/_3$ Atmosphäre unabhängig vom Druck, es werden nämlich bis zu $^1/_3$ Atmosphäre in der Hauptsache alle in das Luftvolumen eindringenden ionisierenden Strahlen absorbiert. Mit weiter sinkendem Druck nimmt die Ionisation ab und ist im hohen Vakuum sehr klein. Bei atmosphärischem Druck ist die Selbstionisation bis zu 500^0 unabhängig von der Temperatur. Vergleicht man die Selbstionisationen verschiedener Gase miteinander, so findet man nahezu die gleichen Verhältnisse wie für die Ionisationen, die in den Gasen absichtlich durch Becquerelstrahlen von Radium oder Polonium hervorgebracht werden.

Die Becquerelstrahlen, welche die Selbstionisation der Gase bewirken, können von drei Quellen herrühren. Erstens kann in dem Gase selbst radioaktive Emanation oder Induktion vorhanden sein; dies ist beispielsweise immer bei Luft der Fall, welche der Atmosphäre entnommen wird. Zweitens können die Gefäßwände Becquerelstrahlen, wenn auch in sehr geringer Intensität, aussenden; die Radioaktivität scheint ja eine Eigenschaft der meisten Elemente zu sein. Drittens sendet die Erde durchdringende Becquerelstrahlen aus; schützt man vor diesen das untersuchte Gas durch eine untergeschobene Wasserschicht, so ergibt sich die Selbstionisation kleiner.

Über die Zerstreuung[2] einer Ladung in einem Gase sei geschichtlich folgen-

---

[1] E. WARBURG, P. A. **145.** 578. 1892. W. CROOKES, Pr. R. S. **28.** 347. 1879. W. HITTORF, W. A. **7.** 592. 1879. W. LINSS, Meteorol. Ztschr. **4.** 352. 1887; E. Z. **11.** 506. 1890. †H. GEITEL, Ph. Z. **2.** 116. 1900. †J. ELSTER u. H. GEITEL, A. Ph. **2.** 425. 1900; Ph. Z. **1.** 11. 1899; **2.** 560. 590. 1901. †C. T. R. WILSON, Pr. Cambr. S. **9.** 427. 1900; Nat. **63.** 105. 1900; Pr. R. S. **68.** 151. 1901; **69.** 277. 1902. H. PFLAUM, A. Ph. **1.** 290. 1900. H. EBERT, Ph. Z. **2.** 662. 1901. H. MACHE, Wien. Anz. 1901. p. 309. F. HARMS, Ph. Z. **3.** 11. 1902. J. C. BEATTIE, Pr. Edinb. S. Mai 1902. †E. RUTHERFORD u. S. J. ALLEN, Ph. Z. **3.** 225. 1902; Ph. M. **4.** 704. 1902. C. T. R. WILSON, Pr. R. S. **69.** 277. 1902. J. PATTERSON, Pr. Cambr. S. **12.** 44. 1903; Ph. M. **6.** 231. 1903. MC LENNAN u. E. F. BURTON, Ph. M. **5.** 699. 1903; vgl. hierzu den Artikel über die Radioaktivität und über die Luftelektrizität. — [2] DESSAIGNES, J. Ph. 1814; GILB. Ann. **48.** 50. 1814. J. B. BIOT, Traité de phys. **2.** 256. 1816. W. S. HARRIS, Ph. Tr. 1834. p. 224. 244. P. T. RIESS, DOVES Rep. **2.** 15. 1838. †C. MATTEUCCI, A. Ch. Ph. (3) **27.** 133; **28.** 385. 1850; C. R. **25.** 344. 1847. F. ZANTEDESCHI, C. R. **35.** 441. 1852. L. R. CHARAULT, C. R. **16.** 108. 1860. F. DELLMANN, SCHLÖMILCHS Ztschr. **11.** 325. 1866. E. WARBURG, P. A. **145.** 578. 1872. H. HERWIG, ibid. **151.** 350. 1874; W. A. **9.** 77. 1880. †F. NARR, ibid. **5.** 145. 1878; **8.** 266. 1879; **11.** 155. 1880; **22.** 550. 1884. W. HITTORF, W. A. **7.** 595. 1879. R. NAHRWOLDT, ibid. **5.** 460. 1878. L. PALMIERI, Rend. Napol. **20.** 232. 1881.

des bemerkt. Zu COULOMBS Zeiten führte man die Zerstreuung einer Ladung in einem Gase auf einen Ladungsverlust durch die Stützen zurück; in neuerer Zeit sah man ihre Ursache in dem suspendierten Staube. Dieser aber fördert nicht, sondern erschwert vielmehr die Zerstreuung.

VII. Ionisierung durch chemische Vorgänge.

§ 32. **Der Ionisator bei chemischen Vorgängen.** — Es gibt zwei Hauptformen von Energie, die als Ionisatoren zur Leistung der Ionisierungsarbeit dienen können: die kinetische Energie von Ionen oder Molekülen und die Schwingungsenergie kurzer elektromagnetischer Wellen. Durch Absorption derartiger Energie werden neutrale Gasatome ionisiert.

Es gibt nun mehrere chemische Vorgänge, sei es innerhalb eines Gases, sei es in einem festen oder flüssigen Körper in der Nähe eines Gases, welche von einer Ionisierung des Gases begleitet sind. Es liegt auf der Hand, daß hierbei der chemische Vorgang Energie gewisser Art frei machen muß, deren Absorption im Gase die Leistung der Ionisierungsarbeit bedeutet. In den Flammen ist der Ionisator wahrscheinlich die hohe Temperatur, welche durch den chemischen Vorgang der Verbrennung erzeugt wird; indirekt kommt die Reduktion des Metalls ins Spiel (§ 11). Bei der radioaktiven Umwandlung ist der Ionisator die ausgesandte Becquerelstrahlung. Es gibt nun noch mehrere chemische Vorgänge, die von einer Ionisierung des umgebenden Gases begleitet sind. Da der durch sie geschaffene Ionisator noch nicht genügend erkannt ist, so seien sie hier einzeln besprochen.

§ 33. **Ionisierung durch Chininsulfat.**[1] — Erhitzt man Chininsulfat oder läßt man es nach der Erhitzung sich abkühlen, so zeigt sich im Dunklen eine Phosphoreszenz desselben und gleichzeitig nimmt das auf dem Chininsulfat lagernde Gas Ionisation an. Phosphoreszierendes Chininsulfat sendet also bei einer Temperaturänderung ionisierende Strahlen aus. Diese werden bereits durch dünne Gasschichten absorbiert, die Ionisierung beschränkt sich also auf die unmittelbar an das Chininsulfat grenzende Gasschicht. Wahrscheinlich sind jene Strahlen ultraviolettes Licht. Die Änderung im Chininsulfat, welche die ionisierende Strahlung liefert, ist nicht eine radioaktive Umwandlung, da sie von der Temperatur abhängig ist und sich nicht spontan ohne äußere Energiezufuhr vollzieht.

§ 34. **Ionisierung durch Phosphor.**[2] — Bringt man Phosphor in feuchter Luft in die Nähe eines positiv oder negativ geladenen Elektroskops, so verliert dieses langsam seine Ladung. Phosphor erzeugt also in Luft positive und negative Ionen. Zum Nachweis dieser Ionisation kann man auch die Luft über Phosphor hinweg nach einem geladenen Körper blasen, der mit einem Elektroskop verbunden ist.

Die Ursache der Ionisierung durch Phosphor ist eine langsame Oxydation desselben. Was aber speziell hierbei die Ionisierung hervorbringt, ist noch unbekannt. Störend wirkt bei ihrer Untersuchung der unregelmäßige Verlauf der Oxydation, ferner das Auftreten von Phosphoroxydnebel. Ein Teil der erzeugten Ionen lagert sich an die Nebelteilchen an und wird so schwer beweglich.

[1] LE BON, C. R. **130.** 891. 1900. F. GATES, Ph. R. **17.** 499. 1903. — [2] C. MATTEUCCI; †J. ELSTER u. H. GEITEL, W. A. **39.** 324. 1890; Ph. Z. **4.** 457. 1903. A. NACCARI, Atti di Torino **25.** 252. 1890. S. BIDWELL, Nat. 1893. p. 212; **55.** 6. 1897. TH. DES COUDRES, W. A. **62.** 144. 1897. C. BARUS, Ph. R. **10.** 257. 1900; **16.** 287. 1903; Am. Journ. Sc. **11.** 237. 310. 1904; Ph. M. **1.** 572. 1901; **2.** 40. 1901; A. Ph. **11.** 1142. 1903. †G. C. SCHMIDT, Ph. Z. **3.** 475. 1902; A. Ph. **10.** 704. 1903. †F. RARMS, Ph. Z. **4.** 111. 1902; **4.** 436. 1903; **5.** 93. 1904. S. BLOCH, C. R. **135.** 1324. 1902. A. GOCKEL, Ph. Z. **4.** 602. 1903.

Zweites Kapitel.

Elektrisierung.

I. Allgemeines über Elektrisierung.

§ 35. **Definitionen.** — Bei der Ionisierung werden aus den neutralen Teilchen des Gases selbst positive und negative Ionen gewonnen, indem jene an Ort und Stelle von einem Ionisator unter Aufwand von Energie elektrisch dissoziiert werden. Ein Gas kann noch auf folgende Weise Ionisation erlangen. Grenzt es an einen beliebigen ionisierten Körper, so können aus diesem durch eine besondere Wirkung Ionen in das Gas übergeführt werden. Dieser Vorgang heißt Elektrisierung des Gases. Durch sie gewinnt dieses Ionen, welche nicht seinen eigenen Teilchen entstammen und darum einer anderen Atomart zugehören können.

Bei der Elektrisierung werden Ionen aus einem Medium, dem Fremdkörper, in ein anderes Medium, das angrenzende Gas, übergeführt. Diese Änderung der Lage muß nach den vorliegenden Erfahrungen entgegen einer Kraft vollzogen werden. Es wird also bei der Elektrisierung eines Gases Arbeit geleistet, die Elektrisierungsarbeit. Ein Ion, das aus einem Fremdkörper in das angrenzende Gas durch die Grenzfläche hindurchgeschafft wurde, besitzt demgemäß in bezug auf den Fremdkörper eine potentielle Energie, die Kontaktenergie; die Kraft, welche in der Grenzfläche auf das Ion wirkt, heißt Kontaktkraft.

Ein Träger von Energie, welcher imstande ist, ein Gas an einem Fremdkörper zu elektrisieren, heiße Elektrisator; er muß auf der Strecke, auf welcher die Kontaktkraft beträchtlich ist, eine Energiemenge abgeben können, welche mindestens gleich ist der Kontaktenergie.

Der Molisierung entspricht hier die Umkehrung des Elektrisierungsvorganges. Es können sich nämlich Ionen aus einem Gase heraus an die Oberfläche eines Fremdkörpers bewegen und hier durch die Kontaktkraft gebunden werden. Dieser Vorgang heißt Ionenadsorption (§ 168).

§ 36. **Elektrisierungsarbeit, Ladungen durch Elektrisierung.** — Die Elektrisierungsarbeit ist im allgemeinen größer als die Kontaktenergie. Die Zahl der Ionen, welche ein Gas durch Elektrisierung zugeführt erhält, hängt darum von der Intensität des Elektrisators und der Größe der Elektrisierungsarbeit ab. Diese selbst wird wieder durch mehrere Faktoren bestimmt, in erster Linie durch die Kontaktenergie.

Die Kontaktenergie hängt ab von der Art und dem Zustand sowohl des Fremdkörpers wie des Gases. Sie kann für das Ion des einen Vorzeichens größer sein; in diesem Falle ist dann auch die Elektrisierungsarbeit für das eine Ion größer als für das andere. Die Folge davon ist, daß das Gas von dem Elektrisator mehr Ionen des einen Vorzeichens und somit eine innere Ladung zugeführt erhält. Kann diese Ladung andauernd durch das Gas abfließen, so entsteht eine elektrische Strömung; der Elektrisator wirkt dann zusammen mit der Kontaktenergie als elektromotorische Kraft.

Weiter kann unter sonst gleichen Umständen der Elektrisator auf das eine Ion mit größerer Kraft wirken oder mehr Energie an dasselbe abgeben als an das andere. Auch in diesem Falle erhält das Gas durch die Elektrisierung eine innere Ladung, und es tritt in der Grenzfläche von Fremdkörper und Gas eine elekromotorische Kraft auf (§ 162).

§ 37. **Elektrisierung durch elektrische Kraft.** — Der einfachste Weg, ein Gas durch Ionenentnahme aus einem Fremdkörper zu elektrisieren, scheint auf den ersten Blick darin zu bestehen, durch die elektrische Kraft von der

Oberfläche des Fremdkörpers weg Ionen in das Gas zu treiben. Die Erfahrung lehrt indes, daß dies bei gewöhnlicher Temperatur an flüssigen und festen Körpern nicht möglich ist. Ist das umgebende Gas nicht ionisiert, so können wir die elektrische Ladung eines flüssigen oder festen Körpers und mit ihr die elektrische Kraft auf die an seiner Oberfläche angesammelten Ionen sehr groß machen, ohne daß diese von dem Körper weg getrieben werden. Und steigern wir die Spannung weiter, so weit, bis auf der mittleren freien Weglänge des positiven Gasions an der Oberfläche dessen Ionisierungsspannung liegt, dann tritt wohl Entladung des Körpers ein, aber nicht durch Elektrisierung, sondern durch Ionisierung des Gases (§ 12). Wir müssen auf Grund dieser Erfahrung annehmen, daß die Kontaktkraft auf die Ionen in der Grenzfläche eines festen oder flüssigen Körpers gegen ein Gas sehr groß ist.

Dagegen genügt in der Regel schon eine sehr kleine Kraft, um Ionen von einem ionisierten Gase oder Dampf in ein anderes Gas zu treiben. Läßt man so die elektrische Kraft in nicht ionisiertem Gase auf eine Flamme oder den Lichtbogen wirken, so zieht sie aus diesem Ionen in das neutrale Gas heraus und erteilt diesem eine positive oder negative elektrische Ladung. Beim Spitzenstrom (§ 79) treibt die elektrische Kraft aus dem Ionisierungsgebiet ebenfalls positive und negative Ionen in das Gas nach der anderen Elektrode.

Ferner vermag die elektrische Kraft einen anderen Elektrisator in seiner Wirkung zu unterstützen. Diese erstreckt sich nämlich zumeist nur auf die Grenzfläche zwischen Fremdkörper und Gas. Nachdem der Elektrisator Ionen durch die Grenzfläche hindurch in das Gas hinübergeschafft hat, überläßt er sie in der Regel sich selbst. Von hier ab diffundieren sie entweder weiter in das Gas hinein oder wieder an den Fremdkörper zurück. Durch eine senkrecht zur Oberfläche des Fremdkörpers wirkende elektrische Kraft kann man indes diese Rückkehr von Ionen hindern und sämtliche von dem Elektrisator durch die Grenzfläche geschafften Ionen in das Gasinnere hineintreiben.

II. Elektrisierung durch Temperatur.

§ 38. **Die Temperatur als Elektrisator, Verdampfung von Ionen.** — Den Ionen in einem Körper, beispielsweise in einem Metall, schreiben wir auf Grund der Temperatur kinetische Energie zu. Besitzt ein Ion in der Grenzfläche gegen ein Gas eine Geschwindigkeitskomponente in der Richtung nach dem Gase, so fliegt es eine kurze Strecke aus der Grenzfläche heraus. Wie aber ein emporgeworfener Stein durch die Schwerkraft wieder zur Erde zurückgeführt wird, so verlangsamt auch die Kontaktkraft die Bewegung des Ions, bringt es zum Stillstand und führt es dann wieder in die Grenzfläche zurück. Das Ion kann auf Grund seiner Temperatur nur dann aus dem Körper dauernd in den Gasraum übertreten, wenn seine kinetische Energie normal zur Grenzfläche größer als die Elektrisierungsarbeit ist.

Bei niedriger Temperatur werden nur wenig Ionen gemäß dem Maxwellschen Verteilungsgesetz eine so große Geschwindigkeit besitzen, daß durch sie Elektrisierung stattfindet. Mit steigender Temperatur muß aber die Elektrisierung zunehmen. Wegen der Kontaktenergie der Ionen ist bei gewöhnlicher Temperatur der Dampfdruck der Ionen über einem ionisierten festen oder flüssigen Körper klein, viel kleiner als derjenige der neutralen Moleküle. Gut isoliertes Wasser oder Quecksilber verliert bei der Verdampfung weder eine positive noch eine negative Ladung[1], der Dampf ionisierter Flüssigkeiten verhält sich bei Ausschluß von Ionisatoren wie ein gewöhnliches Gas.

[1] L. J. Blake, W. A. **19.** 518. 1883. L. Sohncke, ibid. **34.** 925. 1888. G. Schwalbe, ibid. **58.** 500. 1896. H. Pellat, J. Ph. **8.** 253. 1899. J. C. Beattie, Ph. M. (6) **1.** 425. 1901. H. Beggerow, A. Ph. **7.** 494. 1902.

§ 39. **Positive Elektrisierung durch Temperatur.**[1] — Unter positiver bezw. negativer Elektrisierung sei der Fall verstanden, daß die Elektrisierung überwiegend positive bezw. negative Ionen aus einem festen oder flüssigen Körper in den angrenzenden Gasraum überführt.

Wie bereits oben dargelegt wurde, vermag hohe Temperatur ein Gas zu ionisieren. Diese Wirkung tritt indes in beträchtlicher Stärke erst bei Weißglut hervor. Nimmt darum ein Gas unterhalb der Hellrotglut Ionisation in der Nähe eines erhitzten Körpers an, so verdankt sie dieselbe in der Regel einer Elektrisierung. Bei Weißglut des Körpers kommt zu der Elektrisierung noch die Ionisierung der an ihm liegenden Gasschicht; in dieser treten dann gleichzeitig positive und negative Ionen auf. Die Ionisierung kann man dadurch stark zurückdrängen, daß man den Druck des an den glühenden Körper grenzenden Gases möglichst klein macht. In den nachstehenden Ausführungen ist von der störenden Ionisierung bei Weißglut abgesehen.

Erhitzt man ein blankes Metall, beispielsweise Platin, in einem beliebigen Gase, Wasserstoff ausgenommen, auf Rotglut, so nimmt das Gas zumeist eine positive, das Metall eine negative Ladung an. Der Elektrisator ist hierbei die Temperatur oder die kinetische Energie der Ionen in der Grenzfläche. Der Grad der Elektrisierung ist abhängig von der Temperatur und der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche des erhitzten Körpers. So lädt rotglühendes Kupfer die umgebende Luft nur so lange positiv, als es nicht vollständig oxydiert ist. In Wasserstoff hat die Elektrisierung durch Temperatur in der Regel negatives Vorzeichen; rotglühendes Platin lädt umgebenden Wasserstoff negativ, sich selbst positiv. Oxydiertes glühendes Kupfer gibt in Wasserstoff so lange negative Ionen an das umgebende Gas ab, als es reduziert wird; ist die Reduktion vollendet, so nimmt der Wasserstoff ebenfalls eine positive Ladung an. Die positive Elektrisierung eines Gases an einem erhitzten Metall beginnt bei einer Temperatur zwischen 250 und 310°.

Ein Platindraht, der in stark verdünnter Luft bis zu 600° erhitzt wird, vermag positive Elektrizität abzugeben. Er verliert indes dies Vermögen in wenigen Minuten; er gewinnt es wieder dadurch, daß frische Luft eingelassen wird.

Bei den vorstehenden Fällen positiver Elektrisierung scheint eine chemische Wirkung zwischen Gas und erhitztem Körper mitzuspielen.

§ 40. **Negative Elektrisierung.**[2] — Ein Draht oder Streifen von Metall sei in einem hoch evakuierten Gefäß so angebracht, daß er durch einen elektrischen Strom auf Hellrot- oder Weißglut erhitzt werden kann. Ihm sei eine zweite kalte Elektrode (Auffangelektrode) gegenübergestellt; oder noch besser, diese umgebe in Zylinderform den erhitzbaren Draht. Dieser und jene seien durch eine

---

[1] A. VOLTA, Collez. d. opere (1) **1.** 271. 1816. P. ERMAN, B. B. 1819. p. 353. POUILLET, A. Ph. Ch. **35.** 40. 1827. H. BUFF, A. Ch. Pharm. **90.** 277. 1854. F. GUTHRIE, Ph. M. **46.** 257. 1873; Chem. News **45.** 116. 1882. A. W. BICKERTON, Ph. M. **46.** 450. 1873. †J. ELSTER u. H. GEITEL, W. A. **16.** 193. 1882; **19.** 588. 1883; **22.** 123. 1884; **26.** 1. 1885; **31.** 109. 1887; **37.** 315. 1889; **38.** 27. 1889. K. R. KOCH, ibid. **33.** 454. 1888. R. NAHRWOLD, ibid. **35.** 107. 1888. T. E. STANTON, Pr. R. S. **47.** 559. 1890. G. VICENTINI, L. E. **50.** 187. 1893. G. VICENTINI u. M. CINELLI, N. C. **36.** 297. 1894. H. A. WILSON, Ph. Tr. **197.** 415. 1901; Ph. M. **6.** 267. 1903. R. J. STRUTT, Ph. M. **4.** 98. 1902. O. W. RICHARDSON, Ph. M. **6.** 80. 1903. A. BYK, Ph. Z. **4.** 645. 1903. —
[2] E. DOULIOT, C. R. **77.** 1472. 1873. W. HITTORF, W. A. **21.** 137. 1884. J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **38.** 27. 1889. H. W. PREECE, Pr. R. S. **38.** 219. 1885. J. A. FLEMING, Pr. R. S. **47.** 118. 1890; Ph. M. **42.** 52. 1896. E. BRANLY, C. R. **114.** 831. 1531. 1892. J. STARK, W. A. **68.** 919. 931. 1899; Ph. Z. **5.** 51. 81. 1904. J. J. THOMSON, Ph. M. **48.** 547. 1899. C. D. ALLEGRETTI, N. C. **4.** 161. 1902; Ph. Z. **4.** 263. 1903. C. D. CHILD, Ph. Z. **15.** 345. 1902. O. W. RICHARDSON, Pr. R. S. **71.** 415. 1903; Ph. Tr. **201.** 497. 1903. †H. A. WILSON, Pr. R. S. **72.** 272. 1903; Ph. Tr. **202.** 243. 1903. W. MITKEWITCH, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1903. †A. WEHNELT, V. Ph. G. **5.** 255. 1903; Erlang. Ber. 1903. p. 150. F. L. TUFTS, Ph. Z. **5.** 76. 1904.

elektromotorische Kraft und ein Galvanometer miteinander verbunden, die Auffangelektrode sei Anode. Körper, die nicht in Drahtform gebracht werden können, beispielsweise Metalloxyde, können auf einen erhitzbaren Platindraht gebracht werden.

Bei Anwendung der vorstehenden Methode zu quantitativen Messungen darf die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Anode nicht größer sein als die Ionisierungsspannung des im Vakuum vorhandenen Gases (Stickstoff 27 Volt, Quecksilberdampf 8 Volt); sonst erfolgt bei tiefen Drucken Ionisierung durch den Stoß der von der Elektrodenspannung beschleunigten negativen Elektronionen (§ 56) und es ergibt sich eine viel größere Stromstärke, als wenn die Elektrisierung allein wirksam ist.

Die Untersuchung nach dieser Methode hat ergeben, daß eine große Anzahl von Körpern bei Hellrot- und noch mehr bei Weißglut in den umgebenden Gasraum negative Elektrizität sendet. Diese negative Elektrisierung nimmt von der Rotglut an, rasch mit steigender Temperatur zu. Die Untersuchung der ausgestrahlten negativen Ionen auf ihre magnetische und elektrische Ablenkbarkeit hat ergeben, daß sie dasselbe Verhältnis von Ladung zu Masse besitzen wie die Kathodenstrahlen. Glühende Körper vermögen also negative Elektronionen auszustrahlen. Daß unterhalb der Rotglut unter Umständen weniger negative als positive Ionen ausgestrahlt werden, ferner daß bei höherem Gasdruck die negative Elektrisierung nach der obigen Methode kleiner sich ergibt als bei niedrigem Gasdruck, mag darin seinen Grund haben, daß in beiden Fällen die ausgestrahlten negativen Elektronionen sich durch Anlagerung neutraler Moleküle oder zerstäubter Metallteilchen rasch in schwer bewegliche Molionen verwandeln und wieder von der glühenden Oberfläche adsorbiert werden.

Eine intensive Ausstrahlung negativer Elektronionen bei Weißglut liefern Kohlefäden. Weißglühendes Platin, das in Wasserstoff sich befindet oder vor dem Glühen Wasserstoff absorbiert hatte, gibt ebenfalls eine starke negative Elektrisierung; ist es dagegen vor dem Glühen durch Kochen in Salpetersäure von Wasserstoff befreit worden, so gibt es bei Weißglut nur wenig negative Elektrizität ab.

Die stärkste Ausstrahlung negativer Elektronionen bei Rot- und Weißglut zeigen gewisse chemische Verbindungen, so die Oxyde von Calcium, Magnesium, Aluminium. Auch bei atmosphärischem Druck in Luft oder in der Bunsenflamme erhitzt geben sie negative Ionen in großer Zahl ab.

Die Ausstrahlung negativer Elektronionen infolge hoher Temperatur findet auch in der kathodischen Strombasis des Lichtbogens statt (§ 88).

III. Elektrisierung durch Licht.

§ 41. **Nachweis der Elektrisierung durch Licht.**[1] — Oben ist von der Ionisierung durch ultraviolettes Licht die Rede gewesen; sie spielt sich im Innern eines Gases an dessen neutralen Teilchen ab und hat nicht die Gegenwart eines Fremkörpers zur Voraussetzung. Von ihr ist die Elektrisierung durch Licht

[1] H. Hertz, W. A. **31.** 983. 1887. E. Wiedemann u. H. Ebert, W. A. **33.** 241. 1888; **35.** 209. 1888. † W. Hallwachs, W. A. **33.** 301. 1888; **34.** 731. 1888; **37.** 666. 1889; Heidelberger Naturf.-Vers. 1890. Sv. Arrhenius, W. A. **33.** 638. 1888. † A. Stoletow, C. R. **106.** 1149. 1539. 1888; **107.** 91. 1888; **108.** 1241. 1889; Phys. Revue **1.** 721. 1892; J. Ph. (2) **9.** 468. 1890. A. Righi, C. R. **106.** 1349. 1888; **107.** 559. 1888; J. Ph. (2) **7.** 153. 1888; Exn. Rep. **25.** 380. 1889; Atti Ist. Ven. **7.** 1889; Rend. Linc. 1888; 1889; Mem. Bol. **9.** 1888; **10.** 85. 1890. E. Bichat u. R. Blondlot, C. R. **106.** 1349. 1888. E. Bichat, ibid. **107.** 557. 1888. † J. Elster u. H. Geitel, W. A. **38.** 40. 497. 1889; **39.** 332. 1890; **41.** 161. 166. 1890; **42.** 564. 1891; **43.** 225. 1891; **44.** 722. 1891; **46.** 281. 1892; **48.** 625. 1893; **52.** 433. 1894; **55.** 684. 1895; **57.** 23. 401. 1896;

zu unterscheiden. Diese spielt sich ab in der Grenzfläche eines festen oder flüssigen Körpers gegen ein Gas. Sie besteht darin, daß beispielsweise aus der Grenzfläche eines Metalles gegen ein Gas durch das auffallende Licht, speziell durch ultraviolette Strahlen, Ionen losgelöst und in den Gasraum frei gemacht werden. Diese Elektrisierung erstreckt sich indes nur auf die negativen, nicht auf die positiven Ionen.

Die Elektrisierung durch ultraviolettes Licht läßt sich in atmosphärischer Luft mittels folgender Versuchsanordnung nachweisen. Auf eine gut gereinigte, frisch abgeschmirgelte Zinkplatte läßt man aus geringer Entfernung von einem Lichtbogen oder einer intensiven Funkenstrecke ultraviolettes Licht fallen. Die Zinkplatte leitet man erst zur Erde ab und verbindet sie darauf mit einem empfindlichen Elektrometer. Dieses zeigt dann nach kurzer Zeit eine positive Ladung an; diese wird stärker und steigt bis zu einer Spannung von etwa 30 Volt, wenn man die Luft und mit ihr die freigemachten negativen Ionen über der Platte wegbläst. Das Auftreten der positiven Ladung auf der Platte beweist, daß unter der Wirkung des Lichtes negative Ionen in den angrenzenden Gasraum sich begeben haben. Deren negative Ladung kann man ebenfalls nachweisen, indem man nämlich das Gas über der bestrahlten Zinkplatte durch ein Rohr absaugt, das isoliert und in der Nähe seiner Öffnung mit Glaswolle verstopft ist; ein mit dem Rohre verbundenes Elektrometer zeigt dann eine negative Ladung an.

§ 42. **Lichtelektrische Zerstreuung und lichtelektrischer Strom.** — Da an einer ultraviolett bestrahlten Metallfläche ein Gas wohl negative, aber nicht positive Ionen zugeführt erhält, so leitet es von dem Metall nur eine negative, nicht eine positive Ladung ab. Insofern das Licht durch Vermittelung der Elektrisierung eine negative Ladung eines Körpers zerstreut, hat man diesen Vorgang lichtelektrische Zerstreuung genannt. Man kann sie mittels folgender Versuchsanordnung nachweisen. Einer gut gereinigten, frisch abgeschmirgelten Zinkplatte ist in kleinem Abstand ein Drahtnetz aus Kupfer oder Messing gegenübergestellt. Dieses ist geerdet, jene ist isoliert, negativ geladen und mit einem Elektrometer verbunden. Durch das Drahtnetz hindurch läßt man auf die Zinkplatte von einer Bogenlampe in einem Blechkasten durch ein Quarzfenster hindurch aus etwa 50 cm Abstand ultraviolettes Licht fallen. Ist das Quarzfenster zugedeckt, die Zinkplatte also nicht belichtet, so verliert diese ihre Ladung sehr langsam. Sowie jedoch das Bogenlicht auf die Platte fällt, zeigt das Elektrometer einen raschen Verlust der Ladung an. Der Verlust positiver Ladung wird durch die Belichtung nicht beschleunigt.

Eine andere Art, den Einfluß der Belichtung auf die Entladung negativer Elektrizität zu zeigen, besteht in folgendem. Zwei Funkenstrecken sind in Parallelschaltung an ein Induktorium oder eine Elektrisiermaschine angeschlossen. Beide

---

62. 599. 1897; Ph. Z. **4.** 113. 1902. M. Hoor, W. B. **97.** 719. 1888; Exn. Rep. **25.** 105. 1889. P. Lenard u. M. Wolf, W. A. **37.** 443. 1889. J. Borgmann, C. R. **108.** 733. 1889. E. Branly, ibid. **110.** 751. 898. 1890; **114.** 68. 1892; **116.** 741. 1893; **120.** 829. 1895; L. E. **41.** 143. 1891; J. Ph. (3) **2.** 300. 1893. J. Precht, W. A. **49.** 162. 1893. M. Cantor, W. B. **102.** 1188. 1893. Breisig, Bbl. **17.** 60. 1893. E. Warburg, W. A. **59.** 1. 1896; A. Ph. **5.** 811. 1901. S. Simon, W. B. **104.** 565. 1895. G. Jaumann, W. A. **62.** 396. 1897. G. C. Schmidt, ibid. **62.** 407. 1897; **64.** 708. 1898. C. Henry, Pr. Cambr. S. **9.** 319. 1897. †H. Buisson, C. R. **127.** 224. 1898; **130.** 1298. 1900. J. Zeleny, Ph. M. (5) **45.** 272. 1899. E. Rutherford, Pr. Cambr. S. **9.** 401. 1898. E. v. Schweidler, W. B. **107.** 881. 1898; **108.** 273. 899. 1899; Ph. Z. **4.** 136. 1902; W. B. **112.** 974. 1903. †P. Lenard, W. B. **108.** 1649. 1899; A. Ph. **8.** 149. 1902: **12.** 490. 1903. J. J. Thomson, Ph. M. (5) **48.** 557. 1899. E. Merritt u. O. W. Stewart, Ph. R. **11.** 230. 1900. K. E. Guthe, A. Ph. **5.** 818. 1901. H. Kreusler, A. Ph. **6.** 398. 412. 1901. A. Nodon, C. R. **134.** 1491. 1902. Th. Wulf, A. Ph. **9.** 946. 1902. M. Varley, Pr. R. S. **72.** 11. 1903; Ph. Tr. **202.** 439. 1903. A. Ladenburg, A. Ph. **12.** 558. 1903. **S. Guggenheimer u. A. Korn**, Ph. Z. **5.** 95. 1903.

werden so eingestellt, daß in ihnen gerade noch Funken überspringen können und zwar unregelmäßig bald in der einen, bald in der anderen. Wird dann die Kathode der einen ultraviolett belichtet, während die andere vor Bestrahlung geschützt wird, so gehen die Funken nur in der belichteten, nicht mehr in der unbelichteten über. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß durch die Elektrisierung an der belichteten Kathode der weiter unten (§ 98) besprochene Entladeverzug aufgehoben wird.

Endlich kann man die lichtelektrische Zerstreuung galvanometrisch nachweisen und messend verfolgen. Einer Zinkplatte wird in kleinem Abstand ein Metallnetz gegenübergestellt; Platte und Netz sind durch ein hochempfindliches Galvanometer und eine Batterie miteinander verbunden. Liegt der negative Pol an der Zinkplatte und wird diese durch das Drahtnetz hindurch ultraviolett belichtet, so zeigt das Galvanometer einen von der Platte zum Netz durch die zwischenliegende Gasschicht gehenden negativen Strom an. Dieser von der Elektrisierung ermöglichte Strom heißt lichtelektrisch.

Man beachte wohl, daß bei der lichtelektrischen Zerstreuung und im lichtelektrischen Strome die elektrische Kraft lediglich dazu dient, die durch die Belichtung erzeugten Ionen von der belichteten Oberfläche weg in das Gas hineinzutreiben; an der Erzeugung der Ionen selbst ist die elektrische Kraft nicht beteiligt. Bei Anwendung größerer elektrischer Kräfte werden die von dem Lichte in den Gasraum frei gemachten Ionen ganz oder zum Teil verhindert, durch Diffusion wieder an die belichtete Oberfläche zurückzukehren. In diesem Sinne dient die elektrische Kraft dazu, die Untersuchung der Elektrisierung durch Licht zu erleichtern, indem sie die erzeugten negativen Ionen wegzuführen gestattet.

§ 43. **Abhängigkeit von der Natur des Lichtes.** — Die Zahl der negativen Ionen, welche durch Belichtung einer empfindlichen Oberfläche aus dieser in der Zeiteinheit frei werden, ist unter sonst gleichen Umständen proportional der Intensität des auffallenden Lichtes.

Die Farbe des Lichtes hat einen großen Einfluß auf die Größe der lichtelektrischen Wirkung. Die stärkste Zerstreuung bringen die violetten und ultravioletten Strahlen hervor. Aus diesem Grunde muß man zur Untersuchung der Erscheinung Lichtquellen verwenden, die reich sind an solchen Strahlen. Statt des einfachen Kohlenlichtbogens nimmt man noch besser einen Bogen, dessen positive Kohle eine Seele aus Zink oder Aluminium besitzt. Eine wirksame, an ultravioletten Strahlen reiche Quelle erhält man auch, indem man zwischen Magnesium- oder Aluminiumkugeln intensive Funken überspringen läßt. Auch die Flamme des Schwefelkohlenstoffs ist reich an wirksamen Strahlen. Ebenso dürfte das Licht des Quecksilberbogens für den vorliegenden Zweck geeignet sein.

Lichtelektrisch wirksam ist auch Sonnenlicht und diffuses Tageslicht. Doch zeigt sich hier die Zerstreuung deutlich nur bei empfindlichen Metallen wie Aluminium, Zink und Alkalien.

Schaltet man zwischen die Lichtquelle und die belichtete Oberfläche einen Körper ein, der Ultraviolett absorbiert, so Glas, Glimmer oder eine längere Luftschicht, so verlangsamt sich die Zerstreuung beträchtlich.

Die Strahlenarten, welche lichtelektrisch wirksam sind, werden von dem Zerstreuungskörper immer absorbiert. Strahlen, welche von einer Oberfläche nicht absorbiert werden, bringen an ihr auch keine Elektrisierung hervor. Doch hat umgekehrt die Absorption nicht notwendig die lichtelektrische Zerstreuung zur Folge.

Die nachstehende Tabelle (nach ELSTER und GEITEL) gibt eine Übersicht über das Zerstreuungsvermögen verschiedener Farben für Alkalien.

Bei Bestrahlung mit polarisiertem Licht hat die Stellung der Polarisationsebene Einfluß auf die Größe der Zerstreuung. Läßt man durch ein Nikol das wirksame Licht auf eine sehr gut spiegelnde Oberfläche

eines lichtempfindlichen Zerstreuungskörpers (Natrium-Kalium-Legierung im Vakuum) fallen, so beobachtet man bei einer langsamen Drehung des Nikols um 360° zwei Maxima und zwei Minima der Zerstreuung. Die Minima treten auf, wenn die Polarisationsebene des Lichtes mit der Einfallsebene sich deckt; die Maxima

Lichtfarbe	Maß für die Zerstreuung		
	Natrium	Kalium	Rubidium
Weiß	21,9	53,2	526,2
Blau	1,8	30,3	86,8
Gelb	8,2	8,5	339,7
Orange	3,1	2,2	182,0
Rot	0,2	0,1	21,0

zeigen sich bei den um 90° verschiedenen Lagen, wenn also die Schwingungen der elektrischen Kraft im Lichtstrahl zum Teil senkrecht zur Oberfläche des Zerstreuungskörpers stehen. Das Verhältnis des Maximums zum Minimum der Zerstreuung ist etwa 12. Bei Verwendung von polarisiertem Licht ändert sich die Zerstreuung auch etwas mit dem Einfallswinkel. Bei einer Natrium-Kalium-Legierung im Vakuum liegt das Maximum der Zerstreuung bei einem Einfallswinkel von 60—70°.

§ 44. **Abhängigkeit von der Natur der Oberfläche.** — Am empfindlichsten für die lichtelektrische Wirkung sind die Metalle; ihnen folgen stark absorbierende Flüssigkeiten, wie Anilinfarbstofflösungen; Wasser und Salzlösungen sind so gut wie nicht wirksam; auch einige Mineralien zeigen die lichtelektrische Zerstreuung, so Flußspat und Granit. Wirksam sind auch die BALMAINsche Leuchtfarbe und Alkalisalze, welche durch Kathodenstrahlen oder Alkalimetalldämpfe gefärbt wurden.

Ordnet man die Metalle nach ihrer Empfindlichkeit, so erhält man nahezu dieselbe Reihe, wie wenn man sie nach ihrer Voltadifferenz ordnet. Es sei folgende Reihe nach abnehmender Empfindlichkeit gegeben: Kalium, Natrium, Rubidium-, Lithium-, Magnesium-, Zinkamalgam.

Ist eine Zerstreuungsfläche nur ein wenig verunreinigt, so liefert sie andere Zerstreungswerte, als wenn sie frisch gereinigt ist. Eine dünne Wasser- oder Seifenlösungsschicht auf einem Metall verhindert die Zerstreuung, Dabei werden nicht etwa die wirksamen Strahlen von der Flüssigkeit absorbiert, sondern es fehlt eben eine empfindliche Grenzfläche gegen das Gas. Denn läßt man die Flüssigkeit die Metallfläche nicht bedecken, sondern schaltet sie lediglich zwischen diese und die Lichtquelle ein, so erhält man Zerstreuung. Metallflächen, welche durch Liegen an der Luft sich mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt haben, sind ebenfalls wenig wirksam.

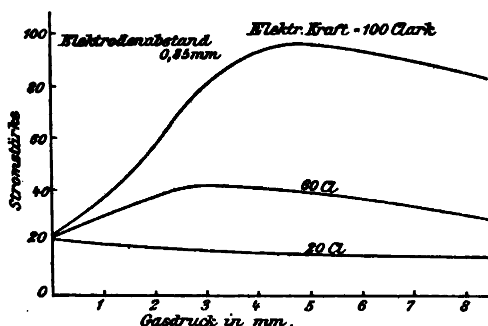
Wird eine Metallplatte mit einem Gase beladen, so ändert sich im allgemeinen seine lichtelektrische Empfindlichkeit. So kann die Empfindlichkeit von Platinplatten erhöht werden durch Beladung mit Wasserstoff, sie wird erniedrigt, wenn Sauerstoff, Chlor oder Ozon in ihnen zur Absorption gebracht werden.

Durch die lichtelektrische Zerstreuung wird eine Oberfläche, insbesondere eine metallische, verändert. Eine frisch amalgamierte Zinkplatte werde mit einem schwarzen Schirm bedeckt, in den Löcher geschnitten sind; so werde sie einige Minuten der Sonnenstrahlung ausgesetzt. Wird sie darauf in Joddampf gebracht, so erscheint die Zeichnung des Schirmes in dem sich bildenden Jodzink; es werden nämlich diejenigen Stellen weniger angegriffen, die zuvor belichtet waren. Auf eine Veränderung der Oberfläche durch Zerstreuung ist auch die Beobachtung zurückzuführen, daß eine Metallfläche gegen ein zweites Metall unmittelbar nachdem sie als Zerstreuungsfläche gedient hat, eine andere Voltadifferenz besitzt als zuvor.

Endlich erklärt sich die lichtelektrische Ermüdung eines Zerstreuungskörpers aus einer Veränderung seiner Oberfläche durch die lichtelektrische Wirkung. Diese besteht in folgendem. Ist z. B. eine Zink- oder Aluminiumscheibe im Dunkel frisch gereinigt worden und wird sie dann negativ geladen und mit Sonnenstrahlen belichtet, so zeigt sie erst eine sehr starke Zerstreuung; diese nimmt aber schnell ab und wird schließlich sehr klein. Bringt man darauf die Scheibe für einige Zeit ins Dunkle, so erholt sie sich wieder, und wird sie dann von neuem belichtet, so zeigt sie wieder eine starke Zerstreuung. Die Ermüdung einer lichtelektrisch empfindlichen Oberfläche ist unabhängig von der Gegenwart eines elektrischen Feldes, mag die Oberfläche positiv oder negativ geladen sein; sie wird allein durch die Belichtung bedingt.

§ 45. **Natur der durch Belichtung erzeugten Ionen und Einfluß des Gases auf den lichtelektrischen Strom.** — Die durch die lichtelektrische Wirkung erzeugten negativen Ionen entstammen nicht dem Gase selbst, sondern der belichteten Oberfläche. Falls darum das Gas die belichtete Oberfläche nicht chemisch verändert, ist die Zahl der von einer bestimmten Lichtintensität aus der Oberfläche frei gemachten negativen Teilchen unabhängig von der Art und dem Druck des angrenzenden Gases. Die lichtelektrische Wirkung zeigt sich deshalb auch in dem höchsten Vakuum, das wir herstellen können. Und gerade in einem hohen Vakuum kann sich die Elektrisierung durch Licht am reinsten entwickeln, da die Bewegung der lichtelektrisch erzeugten Ionen nicht durch neutrale Gasmoleküle gestört wird.

Die durch Belichtung erzeugten negativen Ionen zeigen, wenn sie sich in einem stark verdünnten Gase bewegen, genau das Verhalten von Kathodenstrahlen. Indem man sie eine große Spannungsdifferenz durchlaufen läßt, kann man ihnen große Geschwindigkeiten erteilen. Von einer elektrischen und magnetischen Kraft werden sie gerade so abgelenkt wie die Kathodenstrahlen; sie besitzen dasselbe Verhältnis von Ladung zur Masse wie diese (§ 145). Hieraus ist zu schließen, daß die negativen Teilchen, welche das Licht aus einer bestrahlten Oberfläche frei macht, ihrer Natur nach negative Elektronen sind. In einem stark verdünnten Gase oder bei großen Geschwindigkeiten lagern sich an diese Elektronen keine neutralen Moleküle an; in diesem Falle sind also die lichtelektrisch erzeugten Ionen negative Elektronionen.



Figur 153.

Bei höherem Gasdruck oder kleineren Geschwindigkeiten verwandeln sich indes die lichtelektrisch erzeugten Elektronen in negative Molionen, indem sie neutrale Masse im Gase an sich binden. In diesem Falle besitzen nämlich die Ionen des lichtelektrischen Stromes die spez. Geschwindigkeit von Molionen (§ 113).

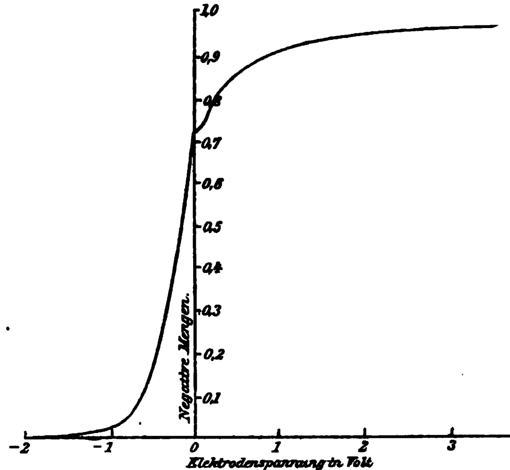
Abgesehen von der Bildung von Molionen übt das Gas auf die lichtelektrische Zerstreuung noch andere Einflüsse aus. Die Menge negativer Elektrizität, welche durch Belichtung aus einer Oberfläche frei wird und sich durch ein starkes elektrisches Feld wegleiten läßt, ist größer, wenn unter sonst gleichen Umständen die belichtete Oberfläche unter einem Vakuum, als wenn sie unter einem höheren Gasdruck steht. Bedecken nämlich zahlreiche Gasmoleküle die belichtete Oberfläche, so wird ein Teil der aus dieser tretenden negativen Elektronen durch Zusammenstoß mit Molekülen gehindert, von ihr wegzuwandern;

dieser Teil kehrt dann unter der Wirkung der Kontaktkraft wieder zur Oberfläche zurück.

Weiter kann die Stärke des zwischen zwei Elektroden fließenden lichtelektrischen Stromes in folgender Weise verändert werden. Wird die Elektrodenspannung so weit erhöht, daß auf die freie Weglänge der negativen Ionen deren Ionisierungsspannung zu liegen kommt, so ionisieren diese durch ihren Stoß das neutrale Gas (§ 12). Der lichtelektrische Strom wächst von da ab mit wachsender Elektrodenspannung schnell an trotz konstanter Belichtungsintensität; ein in das vom lichtelektrischen Strome durchflossene Gas tauchender Leiter verliert zuvor nur eine positive Ladung, da nur negative Ionen vorhanden sind; sowie aber die Ionisierung durch Ionenstoß erfolgt und dadurch im Gase positive und negative Ionen geschaffen werden, verliert der Leiter nunmehr auch eine negative Ladung.

Die Figur 153 (nach STOLETOW) läßt die behandelten Einflüsse des Gases auf die Stärke des lichtelektrischen Stromes zwischen zwei Plattenelektroden erkennen. In der untersten Kurve (20 Clark) findet keine Ionisierung durch Ionenstoß statt, wohl aber in den zwei anderen.

§ 46. **Anfangsgeschwindigkeit der lichtelektrisch erzeugten Ionen.** — Zwei ungeladene Plattenelektroden mögen im gasfreien Raume einander gegenübergestellt sein, die eine werde durch eine Öffnung in der anderen hindurch ultraviolett belichtet. Mit dem Elektrometer läßt sich dann nachweisen, daß die belichtete Elektrode negative Elektrizität verliert, die unbelichtete dagegen gewinnt. Doch gewinnt diese weniger als jene verliert. Ein Teil der aus der belichteten Elektrode freigemachten negativen Ionen begibt sich also nicht in normaler Richtung nach der unbelichteten Elektrode, sondern in seitlicher Richtung an die Gefäßwände. Hieraus ist zu schließen, daß aus einer belichteten Oberfläche nach allen Richtungen negative Elektronen austreten. Der seitliche Verlust negativer Ionen läßt sich sehr klein machen, indem man den Elektrodenabstand klein wählt oder sie durch ein zu der Elektrodenoberfläche normales Magnetfeld an dem seitlichen Entweichen hindert. Daß dies geschehe, ist im Nachstehenden vorausgesetzt.



Figur 154.

Untersucht man für verschiedene Spannungsdifferenzen zwischen der belichteten und der unbelichteten (berußten) Elektrode die negativen Elektrizitätsmengen, welche durch die Belichtung aus der einen Elektrode frei werden, so erhält man das aus der Kurve Figur 154 (nach LENARD) ersichtliche Resultat. Wie man sieht, ist bei großer Elektrodenspannung deren Wert ohne Einfluß auf die lichtelektrische Wirkung. Hieraus ist zu schließen, daß sich die Loslösung der negativen Elektronen durch das Licht innerhalb der Metalloberfläche vollzieht, wo das Spannungsgefälle klein ist. Die elektrische Kraft ist an der Erzeugung der Ionen selbst nicht beteiligt.

Zweitens zeigt die Kurve, daß auch bei Abwesenheit der elektrischen Kraft, ja selbst bei kleinen negativen Werten derselben noch negative Ionen von der

belichteten nach der unbelichteten Elektrode fliegen. Hieraus ist zu folgern, daß die lichtelektrisch erzeugten negativen Elektronen mit einer gewissen Anfangsgeschwindigkeit aus der Metallfläche austreten. Durch Steigerung der verzögernden Elektrodenspannung kann man bewirken, daß schließlich keine negativen Elektronen mehr die unbelichtete Elektrode erreichen, sondern daß sämtliche wieder zur belichteten Elektrode zurückkehren. Diese Nullwirkung tritt dann ein, wenn die maximale Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen gerade entgegengesetzt gleich ist derjenigen, welche sie bei Durchlaufung der Elektrodenspannung annehmen würden. Diese maximale Geschwindigkeit ist (berechnet nach der Formel $v = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{2\Delta V}{300}}$) nicht größer als $8{,}6 \cdot 10^7$ cm·sec^{-1}.

Wird die verzögernde Elektrodenspannung unter diejenige, welche Nullwirkung hervorbringt, verkleinert, so nimmt die nach der unbelichteten Elektrode gelangende Elektrizitätsmenge nicht sofort, sondern allmählich ihren maximalen Wert an. Hieraus ist zu schließen, daß unter den Anfangsgeschwindigkeiten der negativen Elektronen noch alle möglichen vorkommen, die kleiner sind als die maximale.

Wird die Elektrodenspannung größer als Null und beschleunigt sie die wegfliegenden negativen Elektronen, so nimmt nach der Figur 154 der lichtelektrische Strom nicht sofort, sondern allmählich seinen maximalen Wert an. Dies kann dahin gedeutet werden, daß unmittelbar an der Oberfläche auf kurzem Abstand von ihr eine Kraft wirkt, welche die Elektronen wieder nach ihr zurückzutreiben sucht; diese verhindert diejenigen Elektronen, welche eine kleine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche besitzen, sich dauernd von dieser zu entfernen; mit wachsender Elektrodenspannung wird indes jene Kraft kompensiert und überwogen. Sie ist unabhängig von der Art des Metalls und ist wahrscheinlich die elektrische Kraft, mit welcher das Elektron von seinem elektrischen Spiegelbild im Metall angezogen wird.

Indem die lichtelektrisch frei gemachten negativen Elektronen das Gebiet dieser verzögernden Kraft passieren, erfahren sie einen Geschwindigkeitsverlust. Innerhalb der Metallfläche ist darum ihre Anfangsgeschwindigkeit etwas größer als außerhalb im Vakuum.

§ 47. **Elektrisierung durch Röntgenstrahlen.**[1] — Da wir die Röntgenstrahlen als kurzwelliges Licht aufzufassen haben, so ist zu erwarten, daß sie ähnlich wie das sichtbare und das schon längere Zeit bekannte ultraviolette Licht die Erscheinung der Elektrisierung hervorbringen. Fallen sie auf eine im Vakuum eingeschlossene Metalloberfläche, so sendet diese in den angrenzenden Raum verdünnten Gases Sekundärstrahlen. Ein Teil von diesen erweist sich in derselben Art magnetisch ablenkbar wie die Kathodenstrahlen.

Durch die Ausgabe von negativen Elektronen unter auffallenden Röntgenstrahlen vermag ein isoliertes Metall eine positive Ladung anzunehmen. Bei höherem Gasdruck ist diese schwer nachzuweisen, weil neben der Elektrisierung gleichzeitig Ionisierung im Gase stattfindet und Ableitung der positiven Ladung zur Folge hat. Ein Platinblech werde umgeben von einem Zylinder aus dünnem Aluminiumblech, beide seien voneinander isoliert und in ein Gefäß eingeschlossen, das evakuiert werden kann; das Platin sei mit einem Elektrometer verbunden, das Aluminium zur Erde abgeleitet. Läßt man auf das Platinblech Röntgenstrahlen fallen, so beobachtet man bei sinkendem Gasdruck folgendes. Erst zeigt das Elektrometer nur einen kleinen Ausschlag, welcher der Voltadifferenz zwischen den zwei Metallen entspricht. Von etwa 1 mm Druck ab wächst

[1] E. DORN, Naturf.-Ges. Halle **22**. 39. 1900. P. CURIE und G. SAGNAC, C. R. **130**. 1013. 1900. R. v. LIEBEN, Ph. Z. **4**. 469. 1903. G. HOLTERSMARK, A. Ph. **10**. 522. 1903. A. RIGHI, Mem. Bol. **10**. 595. 1903. J. J. THOMSON, Pr. Cambr. S. **12**. 312. 1903.

aber rasch die positive Ladung des Platins, wie die nachstehende Tabelle (nach RIGHI) zeigt.

Druck in Millimeter	Ladung des Platins in Volt
760	0,69
4,56	0,69
1,59	0,81
0,42	2,69
0,0011	6,12
0,00017	10,12

Verschiedene Metalle nehmen infolge der Elektrisierung durch Röntgenstrahlen eine verschieden große positive Ladung an, im allgemeinen eine um so größere, je stärker sie die Strahlen absorbieren.

IV. Elektrisierung durch mechanische Kraft.

§ 48. **Trennung einer elektrischen Doppelschicht durch mechanische Kraft.**[1] — Läßt man ultraviolettes Licht auf eine ungeladene Metallplatte fallen, so wird aus ihrer Oberfläche negative Elektrizität frei gemacht. Die Platte nimmt eine positive Ladung an und die an ihr liegende Gasschicht eine negative. Es bildet sich so eine elektrische Doppelschicht, die Spannungsdifferenz zwischen deren Seiten kann indes nicht groß werden, da durch die elektrische Kraft beständig wieder negative Ionen zu der Metallplatte zurückgetrieben werden. Aus dem gleichen Grunde vermag das Gas in größerem Abstand von der Platte keine Ladung anzunehmen. Dies alles gilt für den Fall, daß das Gas ruht. Wenn indessen das unmittelbar an der Platte liegende Gas fortgeblasen wird, wenn also auf die eine Seite der elektrischen Doppelschicht eine mechanische Kraft wirkt, sie fortreißt und in das Innere des Gases hineinführt, so bildet sich einmal eine größere elektrische Spannungsdifferenz zwischen der positiven Metallplatte und ihrer Umgebung aus, und außerdem wird das Innere des umgebenden Gases negativ elektrisiert (§ 167).

In gleicher Weise wirkt eine mechanische Kraft elektrisierend in anderen Fällen einer elektrischen Doppelschicht, deren eine Seite durch sie in das Gasinnere fortgerissen werden kann. Ein derartiger Fall ist die Ausbildung einer Doppelschicht an der Grenzfläche eines ionisierten Gases gegen einen Ionen adsorbierenden Körper; infolge der schnelleren Diffusion der negativen Ionen entsteht im Gase eine positive, an der Körperoberfläche eine negative Schicht. Durch Strömen des Gases kann eine positive Ladung im Gasinnern geschaffen werden (§ 174).

Die Elektrisierung von Gasen durch mechanische Kraft hat noch insofern Interesse, als sie einen Fingerzeig zur Erklärung der Elektrisierung durch Reibung fester oder flüssiger Körper gibt.

§ 49. **Elektrisierung durch Änderung flüssiger Oberflächen**[2] — Spritzt ein Wassertropfen gegen eine Metallplatte, so nimmt er eine positive Ladung an,

[1] E. BICHAT u. R. BLONDLOT, C. R. **106.** 1349. 1888. E. VILLARI, Rend. Linc. **10.** 61. 1900; Ph. M. **1.** 535. 1901. JOHN S. TOWNSEND, Ph. Tr. **193.** 129. 1900. G. C. SIMPSON, Ph. M. **6.** 589. 1903. C. T. R. WILSON, Nat. **68.** 104. 1903. J. ZELENY, Ph. Z. **4.** 667. 1903. H. EBERT, ibid. **5.** 135. 1904. — [2] P. LENARD, W. A. **46.** 584. 1892. J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **47.** 496. 1892. K. WESENDONCK, ibid. **47.** 526. 1892; **51.** 353. 1894. F. HOLMGREN, F. 1895. II. p. 519. Lord KELVIN, M. MACLEAN u. A. GALT, Pr. R. S. **57.** 335. 436. 1895. J. J. THOMSON, Ph. M. **36.** 313. 1893. H. USENER, Z. Ph. Ch. **18.** 191. 1895. A. SCHMAUSS, A. Ph. **9.** 224. 1902. M. KAEHLER, ibid. **12.** 1119. 1903.

die umgebende Luft eine negative. Schüttelt man Quecksilber in einer Flasche und saugt die Luft ab, so erweist sich diese negativ geladen. Luft, die durch Wasser perlt, zeigt ebenfalls eine negative Ladung.

Allgemein kann man folgendes sagen. Ein Gas wird elektrisiert, wenn in ihm oder an ihm eine flüssige Oberfläche eine schnelle Änderung erfährt. Auf das Vorzeichen und die Größe der dabei hervorgebrachten Ladung des Gases haben geringe Zusätze zur Flüssigkeit einen großen Einfluß. So wird Luft durch das Zerstäuben einer verdünnten wässerigen Kochsalzlösung nicht negativ, sondern positiv elektrisiert.

Über das Wesen der Elektrisierung eines Gases durch Änderung einer flüssigen Oberfläche ist man sich noch nicht klar. Wahrscheinlich kommt sie durch die Wirkung einer mechanischen Kraft auf eine elektrische Doppelschicht zustande.

§ 50. **Elektrisierung durch Gasentwickelung.**[1] — Werden bei einem chemischen Vorgang in der Grenzfläche eines festen und flüssigen Körpers Gase entwickelt, so sind diese häufig elektrisiert, sie zeigen eine positive oder negative Ladung. In welcher Weise diese Elektrisierung zustande kommt, ist noch nicht aufgeklärt. Es seien folgende Beispiele angeführt.

Chlor, das bei Einwirkung von Salzsäure auf Mangansuperoxyd frei wird, ist positiv geladen. Entwickelt man aus Schwefelsäure an Eisen schnell Wasserstoff, so führt dieser eine positive Ladung mit sich, ebenso Sauerstoff, der durch Erhitzen von übermangansaurem Kalium erhalten wird. Auch Gase, die durch Elektrolyse frei werden, sind unter Umständen elektrisch geladen.

ZWEITER TEIL.

Charakteristik der elektrischen Strömung.

I. Unselbständige Strömung.

§ 51. **Unselbständige und selbständige Strömung.**[2] — Wie allgemein in einem Leiter, so hat die elektrische Strömung auch in einem Gase das Vorhandensein von Ionisation zur Voraussetzung. Nach dem Ursprung der Ionisation unterscheidet man zwischen zwei Arten elektrischer Strömung in einem Gase. Erstens kann die Ionisation ausschließlich von einem anderen Ionisator als dem Ionenstoß oder auch von einem Elektrisator geliefert sein, so durch Temperatur, ultraviolette, Röntgen-, Becquerelstrahlen. In diesem Falle heiße die Strömung unselbständig; sie erlischt, sowie der Ionisator zu wirken aufhört und ist auch in ihrer Stärke abhängig von dem sekundären Ionisator. Zweitens kann die Ionisation von der elektrischen Energie der Strömung selbst dadurch geschaffen sein, daß ihre bewegten Ionen durch ihren Stoß neutrale Gasteilchen ionisieren. In diesem Falle heiße die elektrische Strömung selbständig.

Der Unterschied zwischen der unselbständigen und der selbständigen Strömung tritt scharf hervor in der Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke. Vorausgesetzt, daß durch die Strömung an ihren Elektroden keine inneren elektromotorischen Gegenkräfte entwickelt werden, ist eine unselbständige Strömung durch ein Gas bei einer beliebig kleinen Elektrodenspannung möglich. Bei der selbständigen Strömung (§ 14) müssen die Ionen erst ein bestimmtes Minimum kinetischer Energie angenommen, also ein

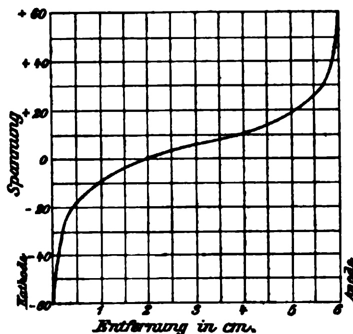
[1] Lavoisier u. Laplace, Mém. de l'Ac. d. Sc. 1782. J. Enright, Ph. M. **29.** 56. 1890. John S. Townsend, Pr. Cambr. S. 1897. p. 244. 345; Ph. M. **45.** 125. 1898. —
[2] J. Stark, A. Ph. **4.** 402. 1901; Ph. Z. **3.** 403. 1902.

bestimmtes Minimum von Spannungsdifferenz frei durchlaufen haben, um durch ihren Stoß neutrale Gasteilchen ionisieren zu können. Aus diesem Grunde besitzt eine jede selbständige Strömung durch ein Gas ein bestimmtes Minimum von Elektrodenspannung, unterhalb dessen sie nicht möglich ist. Während alle unselbständigen Strömungen unabhängig von der Art des Ionisators denselben Charakter besitzen, gibt es mehrere Arten selbständiger Strömungen. Diese sind in den nachstehenden Abschnitten einzeln behandelt.

Zwischen der unselbständigen und der selbständigen Strömung gibt es noch eine Zwischenart. In der selbständigen Strömung sind sowohl die positiven wie die negativen Ionen als Ionisator wirksam; zwei Ionisierungspartien liefern sich gegenseitig die positiven und negativen Ionen zur Aufrechterhaltung der Ionisierung. Nun können die Ionen des einen Vorzeichens in einer unselbständigen Strömung in einem Teile derselben bereits ihre Ionisierungsspannung frei durchlaufen und durch ihren Stoß ionisieren, während dies die Ionen des anderen Vorzeichens noch nicht tun (§ 14). Die ionisierenden Ionen werden in diesem Falle zwar beständig aus dem Gase heraus an die Elektroden abgeschieden, aber durch den sekundären Ionisator im Gase oder einen Elektrisator wieder nachgeliefert. Erlischt indes dieser, so erlischt auch die unselbständige Strömung, sowie von ihr die ionisierenden Ionen verbraucht sind. Und darin unterscheidet sich diese gemischt unselbständige Strömung von der selbständigen; diese besteht ja unabhängig von einem sekundären Ionisator dank der zweifachen Ionisierung durch die Ionen beider Vorzeichen. Von der rein unselbständigen Strömung unterscheidet sie sich dadurch, daß bei ihr die Stromstärke rascher und in anderer Weise mit der Elektrodenspannung zunimmt.

In den selbständigen Strömungen findet in der Regel nicht in allen Querschnitten Ionisierung durch Ionenstoß statt, keinesfalls in allen Querschnitten in derselben Stärke. Vielmehr gibt es in ihnen einzelne Partien, in denen die Ionisierung besonders stark ist; zwischen diesen befinden sich Partien, die ihre Ionen zum größten Teil aus jenen geliefert erhalten. Die verschiedenen Arten der selbständigen Strömungen unterscheiden sich voneinander durch die Art und Zahl ihrer Ionisierungspartien.

§ 52. **Spannungsabfall.**[1] — Die räumliche Verteilung des Spannungsabfalles zeigt in unselbständigen Strömungen immer den gleichen Charakter, durch welchen sekundären Ionisator auch die Ionisation hervorgebracht wird. In größerer Entfernung von den Elektroden ist der Spannungsabfall räumlich konstant; in den an den Elektroden liegenden Gasschichten ist er viel stärker und räumlich variabel; an der Kathode ist er viel stärker als an der Anode. Die nebenstehende Figur 155 (nach Child) zeigt den allgemeinen Typus des Spannungsabfalles in unselbständigen Strömungen; das Gas war in dem betreffenden Falle Luft von atmosphärischem Druck; als Ionisator diente Röntgenstrahlung.



Figur 155.

Das räumlich konstante Spannungsgefälle im Innern einer unselbständigen Strömung wächst bei konstanter Ionisation proportional mit der Stromstärke.

[1] †C. D. Child, W. A. **65.** 152. 1898. J. Zeleny, Ph. R. **8.** 170. 1899. †H. A. Wilson, Ph. Tr. **192.** 499. 1899. S. Guggenheimer, V. D. Ph. G. **1.** 272. 1899. E. Warburg, A. Ph. **2.** 304. 1900. E. Marx, A. Ph. **2.** 774. 1900. E. Rutherford, Ph. M. (5) **47.** 109. 1899; (6) **2.** 210. 1901. P. Langevin, A. Ch. Ph. **28.** 433. 485. 1903. H. Starke, V. Ph. G. **5.** 364. 1903; Boltzmann-Festschrift 1904. p. 667.

Auch der Spannungsabfall an den Elektroden ändert sich mit der Stromstärke; bei sonst konstanten Verhältnissen wächst er mit ihr an der Anode wie an der Kathode, indes hier schneller als dort.

Bei konstanter Stromstärke ist der Spannungsabfall an den Elektroden um so größer, je kleiner die Oberfläche ist. An der Kathode wächst bei Verkleinerung der Oberfläche das Spannungsgefälle schneller als an der Anode.

Wird im Gasinnern die Ionisation konstant gehalten, an den Elektroden aber verändert, so ist hier der Spannungsabfall um so größer, je schwächer das Gas in ihrer unmittelbaren Nähe ionisiert wird. Erniedrigung der Ionisation erhöht an der Kathode das Spannungsgefälle mehr als an der Anode.

Läßt man Röntgen- oder Becquerelstrahlen auf die Kathode fallen, so ist der Spannungsabfall an ihr infolge der Ionisierung durch die Sekundärstrahlung viel kleiner, als wenn die Strahlen die Kathode nicht treffen; an der Anode tritt diese Erscheinung wohl auch, aber nicht so ausgeprägt auf.

§ 53. **Elektrodenspannung der rein unselbständigen Strömung.**[1] — Wie eine unselbständige Strömung bei der gleichen Ionisierungsstärke denselben räumlichen Verlauf des Spannungsabfalles zeigt, unabhängig von der Art des Ionisators, so ist es auch hinsichtlich der Abhängigkeit der Elektrodenspannung.

Ein zwischen zwei parallele Elektroden gefaßtes Gas werde sekundär gleichmäßig durch sein ganzes Volumen ionisiert. Die Ionisierungsstärke sei N_i, der Molisierungskoëffizient α, die spez. Ionenzahl sei $n_p = n_n = n$, die Ionenladung ε, die spez. Geschwindigkeit v_p bezw. v_n, die gesamte Stromdichte j, die Elektrodenspannung V, der Elektrodenabstand l. Es sind dann drei Ursachen bestrebt, die spez. Ionenzahl in der Zeiteinheit zu ändern; die Ionisierung für sich allein bewirkt eine Zunahme N_i, die Molisierung eine Abnahme $\alpha \cdot n^2$, die elektrische Strömung schlägt für die Flächeneinheit aus der Volumeneinheit $j / l \cdot \varepsilon$ positive und ebensoviele negative Ionen nieder. Es gilt also

$$\frac{dn}{dt} = N_i - \alpha \cdot n^2 - \frac{j}{l \cdot \varepsilon} \quad .$$

Im stationären Zustand gilt

$$N_i - \alpha \cdot n^2 - \frac{j}{l \cdot \varepsilon} = 0 \quad .$$

Nun gilt außerdem

$$j = n \cdot \varepsilon \cdot (v_p + v_n) \frac{V}{l} \quad .$$

[1] Theorie: J. J. Thomson u. E. Rutherford, Ph. M. **42.** 192. 1896. † E. Riecke, A. Ph. **12.** 52. 814. 820. 1903. H. Starke, V. Ph. G. **5.** 364. 1903; Boltzmann-Festschrift 1904. p. 667. — Beobachtungen: A. Stoletow, Phys. Revue **1.** 721. 1892; J. Ph. (2) **9.** 468. 1890. † A. Winkelmann, W. A. **66.** 1. 1898. P. Lenard, W. B. **108.** 1649. 1899; A. Ph. **8.** 149. 1902. E. Merrit u. O. W. Stewart, Ph. R. **11.** 230. 1900. H. Kreusler, A. Ph. **6** 398. 1901.. J. J. Thomson und Mc Clelland, Pr. Cambr. S. **9.** 129. 1896. † J. J. Thomson u. E. Rutherford, Ph. M. (5) **42.** 392. 1896. A. Righi, Rend. Linc. **5.** 342. 1896; Mem. Bol. **5.** 723. 1896. J. Perrin, C. R. **122.** 351. 1896; J. Ph. (3) **6.** 425. 1897. J. C. Beattie u. M. Smoluchowski, Ph. M. (5) **43.** 418. 1897. Lord Kelvin, J. C. Beattie u. M. Smoluchowski de Smolan, Nat. **55.** 498. 1897; Ph. M. (5) **45.** 277. 1898. H. Becquerel, C. R. **124.** 444. 800. 1897. E. Rutherford, Ph. M. (5) **47.** 109. 1899; (6) **2.** 210. 1901. J. Stark, A. Ph. **8.** 815. 1902. C. D. Child, Ph. R. **12.** 65. 137. 1901. E. Rutherford, ibid. **13.** 321. 1901. T. Retschinsky, Dissert. Göttingen 1904. — Ionisation durch Phosphor: G. C. Schmidt, Ph. Z. **3.** 475. 1902; A. Ph. **10.** 704. 1903. F. Harms, Ph. Z. **4.** 111. 1902; **4.** 436. 1903; **5.** 93. 1903. — Selbstionisation: C. Matteucci, A. Ch. Ph. **28.** 385. 1850. H. Geitel, Ph. Z. **2.** 118. 1900. C. T. R. Wilson, Pr. R. S. **68.** 153. 1901. E. Rutherford u. S. J. Allen, Ph. M. **4.** 704. 1902. F. Harms, Ph. Z. **4.** 11. 1902. — Strömung in Flammen § 58.

Hieraus ist

$$n = \frac{j \cdot l}{\varepsilon \cdot (v_p + v_n) V} \quad .$$

Durch Einsetzen erhält man

$$N_i - \frac{\alpha \cdot j^2 \cdot l^2}{V^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot (v_p + v_n)^2} - \frac{j}{l \cdot \varepsilon} = 0 \quad .$$

Was hier für den Spezialfall gleichmäßiger Ionisation dargelegt wurde, gilt im Wesen allgemein für die unselbständige Strömung. Die allgemeinsten Gleichungen für die Strömung in einem sekundär ionisierten Gase sind folgende (RIECKE). Neben der Wanderung der Ionen infolge der Wirkung der Feldstärke F_x möge auch noch Diffusion stattfinden; die Dichte des Diffusionsstromes ist

$$- k_p \cdot \varepsilon \frac{\partial n_p}{\partial x} \quad \text{bezw.} \quad k_n \cdot \varepsilon \frac{\partial n_n}{\partial x} \quad .$$

Die gesamte positive bezw. negative Stromdichte ist darum

$$j_{px} = n_p \cdot \varepsilon \cdot v_p F_x - k_p \cdot \varepsilon \frac{\partial n_p}{\partial x} \quad \text{bezw.} \quad j_{nx} = n_n \cdot \varepsilon \cdot v_n F_x + k_n \cdot \varepsilon \frac{\partial n_n}{\partial x} \quad .$$

Nun gilt:

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = - \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial j_{px}}{\partial x} + \frac{\partial j_{py}}{\partial y} + \frac{\partial j_{pz}}{\partial z} \right] + q - \alpha \cdot n_p \cdot n_n \quad ,$$

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left[\frac{\partial j_{nx}}{\partial x} + \frac{\partial j_{ny}}{\partial y} + \frac{\partial j_{nz}}{\partial z} \right] + q - \alpha \cdot n_p \cdot n_n \quad .$$

Durch Substitution erhält man

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = - v_p \operatorname{div}(n_p \cdot F) + k_p \cdot \Delta n_p + q - \alpha \cdot n_p \cdot n_n \quad ,$$

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} = v_n \operatorname{div}(n_n \cdot F) + k_n \cdot \Delta n_n + q - \alpha \cdot n_p \cdot n_n \quad .$$

Hierzu tritt noch die Gleichung

$$\operatorname{div} F = 4\pi (n_p - n_n) \quad .$$

Für kleine Elektrodenspannungen kann in der obenstehenden Gleichung das Glied $j / l \cdot \varepsilon$ neben den zwei anderen vernachlässigt werden. Es wird dann

$$j = \varepsilon \cdot (v_p + v_n) \frac{V}{l} \sqrt{\frac{N_i}{\alpha}} \quad .$$

Für kleine Werte der Elektrodenspannung ist darum die Stärke unselbständiger Strömungen angenähert proportional der Elektrodenspannung und der Summe der spez. Ionengeschwindigkeiten, umgekehrt proportional dem Elektrodenabstand.

§ 54. **Sättigungsstrom.**[1] — Die Proportionalität zwischen Stromstärke und Elektrodenspannung besteht bei kleiner Stromstärke deswegen, weil die Zahl der Ionen durch die elektrische Strömung nicht merklich verringert wird. Bei größerer Stromstärke ist jedoch dies der Fall; es findet elektrische Konzentrationsänderung statt (§ 131). Dann steigt die Stromstärke immer langsamer als die Elektroden-

---

[1] **Literatur wie im vorigen Paragraphen.**

spannung und wird schließlich von dieser unabhängig. Ist nämlich V sehr groß, so kann man in der Gleichung

$$N_i - \frac{\alpha \cdot j^2 \cdot l^2}{V^2 \cdot \varepsilon^2 \cdot (v_p + v_n)^2} - \frac{j}{l \cdot \varepsilon} = 0$$

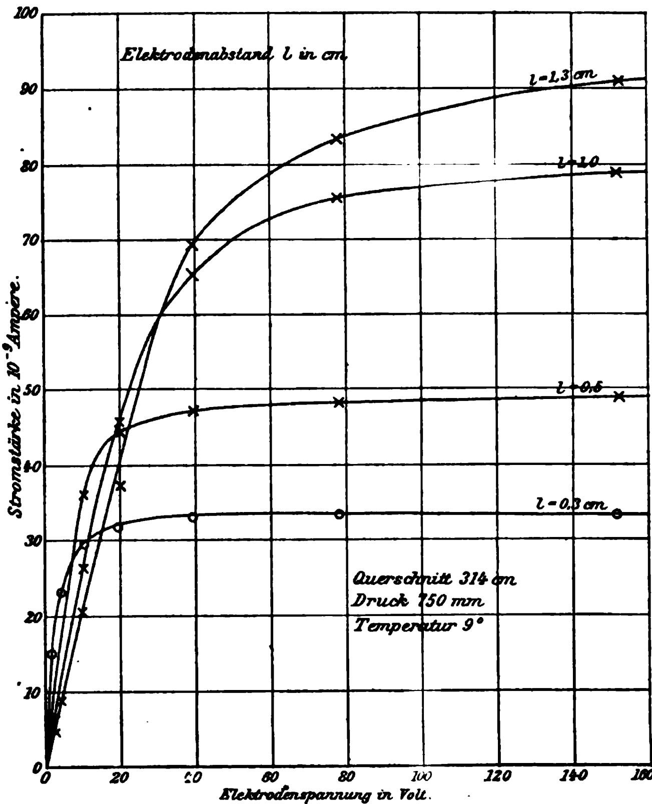
das zweite Glied vernachlässigen. Es ist dann die Stromdichte

$$j = j_s = N_i \cdot l \cdot \varepsilon$$

oder für den Querschnittt q die Stromstärke

$$i = i_s = N_i \cdot l \cdot q \cdot \varepsilon = \text{const.}$$

Die Stärke der rein unselbständigen Strömung kann also bei großer Elektrodenspannung unabhängig von dieser, konstant werden; dieser konstante Wert heißt Sättigungsstromstärke. Die Größe $N_i \cdot l \cdot q$ bedeutet die Zahl der positiven oder negativen Ionen, die in der Zeiteinheit in dem durchströmten Gasvolumen erzeugt werden. Totale Sättigung ist also vorhanden, wenn von der elektrischen Strömung in der Zeiteinheit sämtliche neu erzeugten Ionen aus dem ganzen durchströmten Gasvolumen an die Elektroden geführt werden. Wie schon in § 4 dargelegt wurde, kann man den Sättigungsstrom zur Messung der Ionisierungsstärke benutzen. Figur 156 (nach RETSCHINSKY) gibt mehrere V, i-Kurven mit Sättigungsstrom.



Figur 156.

Die Elektroden waren bei den wiedergegebenen Messungen parallele Kreisscheiben von Messing; die untere war mit einem radiumhaltigen feinen Pulver besät. Wie man sieht, ist für kleine Elektrodenspannungen im geradlinigen Teile der Kurven die Stromstärke für kleine Elektrodenabstände größer als für größere, weil für sie eben der OHMsche Widerstand (proportional l) kleiner ist. Bei großer Elektrodenspannung, also bei Sättigung ordnen sich die Stromstärken wie die Abstände. Jede V, i-Kurve schneidet alle V, i-Kurven für kleinere Elektrodenabstände.

Außer der totalen Sättigung ist partielle möglich. Diese liegt dann vor, wenn nur aus einem Teile der Strombahn im Gase alle in der Zeiteinheit von

dem Ionisator erzeugten Ionen weggeführt werden. So mag lediglich in den unmittelbar an den Elektroden liegenden Gasschichten, nicht im Innern des Gases Sättigung eintreten. Oder es kann bei inhomogenem elektrischen Feld ein Teil der Stromröhren kürzer als die übrigen sein und in den kürzeren sich Sättigung herstellen, während dieser Zustand in den längeren erst bei größerer Elektrodenspannung erreicht wird. Bei partieller Sättigung ist der Verlauf der V, i-Kurve der in Figur 157 dargestellte.

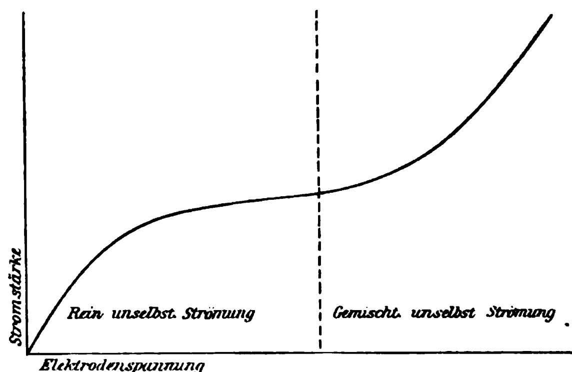
Figur 157.

Bei totaler Sättigung ist das Spannungsgefälle nirgends im Innern des durchströmten Gases räumlich konstant; gemäß der Gleichung

$$\frac{d^2 V}{d x^2} = - 4 \pi \varrho$$

ist die räumliche elektrische Dichte ϱ in allen Punkten der Strombahn von Null verschieden, außer in der Fläche, in der sich die anodische negative und die kathodische positive Ladungsschicht gegenseitig berühren. In der partiell gesättigten Strömung ist dagegen im Innern des durchströmten Gases das Spannungsgefälle auf längerer Strecke konstant und somit hier keine innere Ladung vorhanden.

§ 55. **Elektrodenspannung der gemischt unselbständigen Strömung.**[1] — Wird die Elektrodenspannung unselbständiger Strömungen und damit die Ionengeschwindigkeit genügend erhöht, so tritt zu dem bereits wirkenden sekundären Ionisator noch die Ionisierung durch Ionenstoß. Diese tritt zunächst in der Nähe der Elektroden ein; in den unmittelbar an diesen liegenden Gasschichten ist ja infolge der Entionisierung durch die elektrische Strömung (vgl. unten elektrische Konzentrationsänderung) der Spannungsabfall größer als im Gasinnern.



Figur 158.

Der Übergang der rein unselbständigen Strömung in die gemischte kann in zweierlei Weise sich vollziehen. Der erste Fall ist folgender. Wächst die Elektrodenspannung, ausgehend von kleinen Werten, so wächst mit ihr die Stromstärke, erst schnell, dann langsamer und nimmt darauf einen nahezu konstanten Wert an, wird also gesättigt; steigt aber die Elektrodenspannung weiter, so wächst mit ihr allmählich wieder die Stromstärke. In diesem Falle hat also die V, i-Kurve einen Wendepunkt; dieser trennt die reine von der gemischt unselbständigen Strömung. Figur 158 stellt diesen Fall dar.

Der zweite Fall ist folgender. Die Stromstärke wächst mit steigender Elektrodenspannung; da die Ionisation (Ionisierungsstärke) groß ist, so würde sie ihren Sättigungswert erst bei großer Elektrodenspannung erreichen. Ehe dies

[1] J. Stark, A. Ph. **8.** 815. 1902; V. Ph. G. **6.** 104. 1904.

aber eintritt, erfolgt an einer Elektrode, in der Regel an der Kathode, Ionisierung durch Ionenstoß. In diesem Falle wächst die Stromstärke bei jedem Wert der Elektrodenspannung, wenn diese zunimmt. Die *V, i*-Kurve hat darum keinen Wendepunkt.

Der erste Fall, das Auftreten eines Wendepunktes, hat deswegen besonderes Interesse, weil aus der Lage des Wendepunktes Ionisierungsspannungen bestimmt werden können.

Damit ein Ion durch seinen Stoß neutrale Atome zu ionisieren vermag, muß es ja ein Minimum von Spannungsdifferenz frei durchlaufen haben. Solange nun die freie mittlere Weglänge der Ionen beträchtlich kleiner ist, als der Elektrodenabstand, muß die Elektrodenspannung jedenfalls beträchlich größer sein als die Ionisierungsspannung der vorhandenen Ionen, wenn Ionisierung durch Stoß, also eine raschere Zunahme der Stromstärke und somit ein Wendepunkt in der *V, i*-Kurve auftreten soll. Wenn das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum Elektrodenabstand größer wird, wenn also entweder der Gasdruck oder der Elektrodenabstand kleiner gemacht wird, so rückt der Wendepunkt in der *V, i*-Kurve nach kleineren Werten der Elektrodenspannung. Sowie er indessen die Ionisierungsspannung erreicht hat, bleibt er auf diesem Werte stehen. Der kleinste Wert der Elektrodenspannung, bei welchem der Wendepunkt in der *V, i*-Kurve auftritt, ist also die Ionisierungsspannung der untersuchten Ionen für das untersuchte Gas.

Hat einmal der Wendepunkt die Ionisierungsspannung erreicht, und wird dann das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge der Ionen zum Elektrodenabstand beispielsweise durch Druckerniedrigung noch weiter vergrößert, so wird die gesteigerte Zunahme der Stromstärke hinter dem Wendepunkt immer schwächer. Es erreicht nämlich dann eine immer größere Anzahl von Ionen die Elektrodenoberfläche, ohne zuvor auf neutrale Gasatome zu stoßen und sie zu ionisieren.

§ 56. **Die negativen Ionen als Ionisator in unselbständigen Strömungen.**[1] — Sind in einer unselbständigen Strömung gleichzeitig negative und positive Ionen vorhanden, so kommen bis zu etwa 200 Volt Elektrodenspannung lediglich die negativen Elektronionen als Ionisatoren in Betracht, weil ihre Ionisierungsspannung beträchtlich kleiner ist als diejenige der positiven Ionen (§ 14). So kann man ein Gas bei niedrigem Gasdruck mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen ionisieren und *V, i*-Kurven ermitteln; diese zeigen dann für die gewöhnlichen Gase Wendepunkte oberhalb einer Elekrodenspannung von 30 Volt.

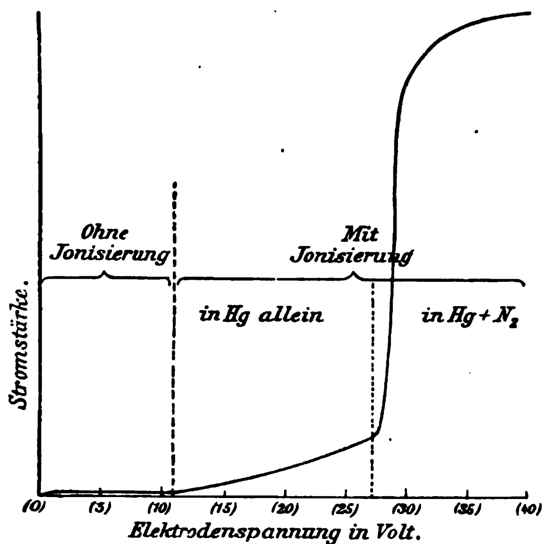
Vorteilhaft ist es, die positiven Ionen auszuschließen und in das zu ionisierende Gas nur negative Ionen zu treiben und außerdem diese ausschließlich von der Kathodenoberfläche ausgehen zu lassen. So kann man eine lichtelektrisch empfindliche Platte, beispielsweise eine Zinkplatte, ultraviolett belichten, so aus ihr negative Elektronionen gewinnen und diese dann durch ein elektrisches Feld nach der Anode treiben. Auch in diesem Falle zeigen die *V, i*-Kurven Wendepunkte, wenn das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge zum Elektrodenabstand günstig ist. Doch läßt sich die Lage der Wendepunkte nicht sicher bestimmen. Da ja zuerst nur wenige negative Ionen dank einer zufällig großen freien Weglänge zur Ionisierung kommen, so ist der Anstieg der Stromstärke hinter dem Wendepunkt sehr schwach. Anstatt die von der Kathode kommenden

---

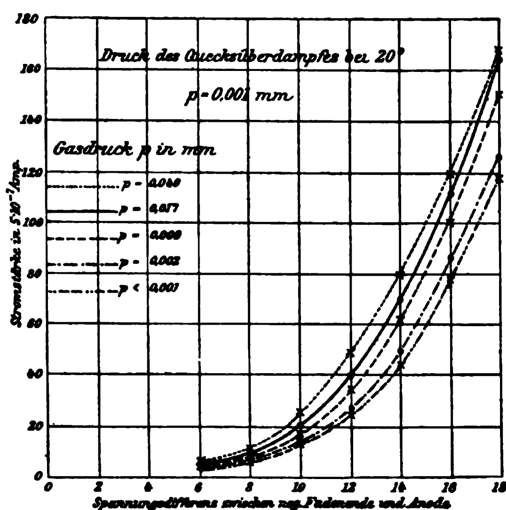
[1] A. Stoletow, J. Ph. **9.** 468. 1890. E. v. Schweidler, W. B. **198.** 273. 899. 1899; Ph. Z. **4.** 136. 1902. †John S. Townsend, Ph. M. **1.** 198. 1901; **5.** 389. 1903; **6.** 598. 1903. †P. Lenard, A. Ph. **2.** 359. 1900; **8.** 190. 1902. John S. Townsend und P. J. Kirkby, Ph. M. **1.** 630. 1901. Mc Clelland, Pr. Cambr. S. **11.** 296. 1901. H. Kreusler, A. Ph. **6.** 398. 1901. P. J. Kirkby, Ph. M. **3.** 212. 1902. O. W. Richardson, Ph. Tr. **201.** 497. 1903. H. A. Wilson, Ph. Tr. **202.** 243. 1903. G. C. Schmidt, A. Ph. **12.** 622. 1903. M. Varley, Ph. Tr. **202.** 439. 1903. J. Stark, Ph. Z. **5.** 81. 1904; V. Ph. G. **6.** 107. 1904. J. Stark u. F. L. Tufts, Ph. Z. **5.** 248. 1904.

negativen Ionen auf der Anode aufzufangen und den Wendepunkt in der V, i-Kurve zu ermitteln, kann man sie auch als Kathodenstrahlen durch Kanäle in der Anode in den Gasraum hinter diese treten lassen und den kleinsten Wert der Elektrodenspannung bestimmen, bei welchem hinter der Anode positive Ionen infolge von Ionisierung durch die negativen Ionen auftreten. Diese Methode ist aber wegen der starken Absorption der langsamen Kathodenstrahlen nur bei niedrigem Gasdruck anwendbar. Dann ist der Partialdruck des Quecksilberdampfes von der Pumpe nicht mehr klein gegen denjenigen des Gases; es kann sich darum die Ionisierung des Quecksilberdampfes vor Eintritt der Ionisierung des zu untersuchenden Gases bemerkbar machen und diese maskieren. Als Ionisierungsspannung der negativen Ionen für Quecksilberdampf ergab sich nach dieser Methode eine Spannung von 8 Volt (Stark).

Um den Wendepunkt in der V, i-Kurve genau bestimmen zu können, muß man dafür sorgen, daß das positive Ion, das durch Stoßionisierung an der Anode



Figur 159.

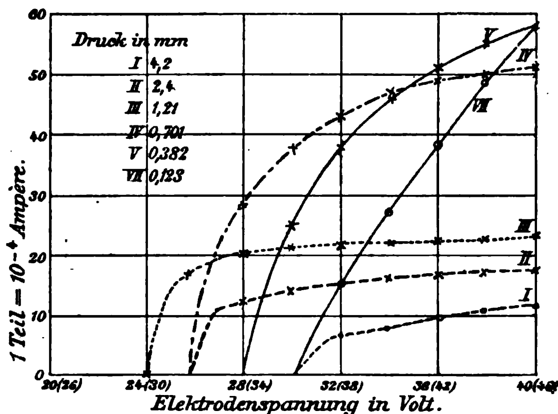


Figur 160.

entsteht, seinerseits wieder an der Kathode ein negatives Ion frei macht, so daß sich also die Ionisierung durch die negativen Ionen vervielfachen und so ein deutlich markiertes Ansteigen der Stromstärke hinter dem Wendepunkt bewirken kann. Da das positive Ion ein negatives an der Kathode nicht durch Ionisierung aus dem Gase erzeugen kann, weil seine Ionisierungsspannung größer als die zu ermittelnde Elektrodenspannung ist, so muß man es auf die Kathode wirken und aus dieser durch Elektrisierung (§ 38) ein negatives Ion frei machen lassen. Dies geschieht, indem man der Kathode durch sekundäre Erhitzung von vornherein eine hohe Temperatur gibt; dann kann die Temperatursteigerung durch ein auftreffendes von der Anode herkommendes positives Ion die Emission eines negativen Elektrons zur Folge haben.

So kann man einem glühenden Kohlenfaden als Kathode eine kalte Anode im Vakuum gegenüberstellen. An der Oberfläche der weißglühenden Kohle werden dann teils durch Elektrisierung, teils durch Ionisierung infolge der hohen Temperatur negative Ionen geschaffen. Diese können von einem elektrischen Felde nach der Anode getrieben werden, hier oder schon früher im Gasinnern durch ihren Stoß ionisieren und damit positive Ionen für die Elektrisierung an der Kathode liefern. Die Klemmspannung des Kohlefadens muß kleiner sein als die

aufzusuchende Ionisierungsspannung. Figur 159 (nach Stark) zeigt typisch den Verlauf der V, i-Kurven, den man für einen Kohlenfaden von 6 Volt Klemmspannung und einem im Abstande von 6 mm gegenübergestellten Kupferstift bei geeignetem Gasdruck erhält. Figur 160 zeigt V, i-Kurven für die Ionisierung des Quecksilberdampfes allein, Figur 161 Kurven für die Ionisierung des Stickstoffes. Daß die Ionisierungsspannung von etwa 8 Volt dem Quecksilberdampf, diejenige von etwa 26 Volt dem Stickstoff zugehört, folgt daraus, daß der Verlauf der V, i-Kurve in der Nähe von 10 Volt bei kleinem Gasdruck unabhängig von diesem wird, dagegen der Verlauf oberhalb von 26 Volt sich stark mit dem Gasdruck ändert. Hält man den Quecksilberdampf durch Schwefel fern, so verschwindet der Wendepunkt bei 8 Volt. Freilich ist noch nicht klar gestellt, ob sich diese Zahlen auf die Ionisierung im Gasinnern oder auf die Ionisierung in der katalytisch beeinflußten Grenzschicht (§ 21) an der Anodenoberfläche beziehen.



Figur 161.

Bei größerer Stromstärke bringt der gemischt unselbständige Strom zwischen einem weißglühenden Körper als Kathode und einer kalten Anode an den Stellen, wo Ionisierung stattfindet, das Gas auch sichtbar zum Leuchten. Bei größerem Elektrodenabstand und dementsprechend größerer Elektrodenspannung legt sich zwischen Kathode und Anode eine ungeschichtete oder geschichtetete positive Lichtsäule; man hat dann einen sekundären Glimmstrom (§ 59), oder noch besser, einen sekundären Lichtbogen (§ 87), da an der Kathode Emission negativer Elektronen stattfindet. Zwischen dem weißglühenden Kohlefaden[1] einer Glühlampe und einer in diese tauchenden Anode, die mit dem positiven Lampenpol verbunden ist, lassen sich beträchtliche Stromstärken beobachten (Edison-Effekt); diese Erscheinung und auch das sogenannte blaue Flämmchen an dem positiven Fadenende erklären sich aus der Ionisierung durch den Stoß der vom Kohlefaden emittierten negativen Elektronionen.

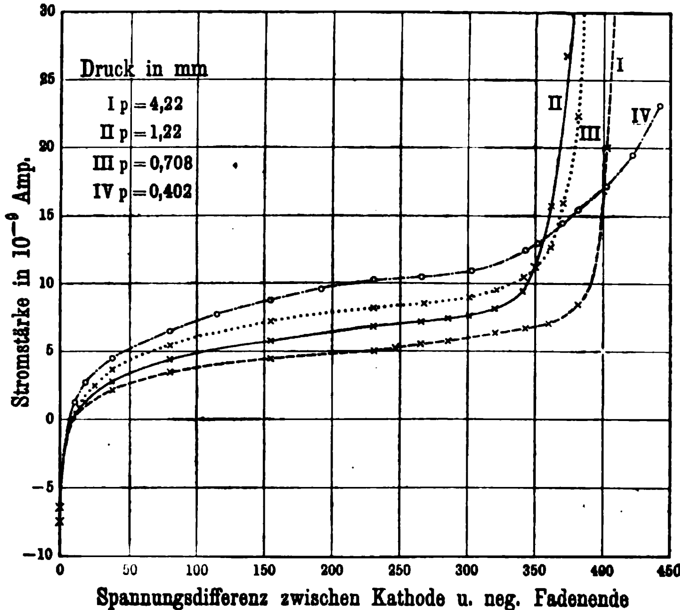
§ 57. **Die positiven Ionen als Ionisator in der unselbständigen Strömung.**[2] — Statt der negativen Ionen kann man die positiven Ionen, die an einem glühenden Körper erzeugt werden, durch ein elektrisches Feld in das Gas hineintreiben nach einer kalten Kathode. Sowie sie dann in der Nähe der Kathodenoberfläche das Gas ionisieren, wandern ihrerseits die negativen Ionen nach der heißen Anode und ionisieren auf ihrem Wege das Gas, da die Elektrodenspannung ja bereits viel größer ist als ihre Ionisierungsspannung. Bei Eintritt der Ionisierung durch die positiven Ionen findet also hinter dem Wendepunkt der V, i-Kurve eine starke Steigerung der Stromstärke statt, dank der gleichzeitig ebenfalls einsetzenden Ionisierung durch die negativen Ionen. Diese starke Steigerung tritt schon ein, wenn auch erst wenige positive Ionen den ganzen Elektrodenabstand frei durchlaufen.

---

[1] H. W. Preece, Pr. R. S. **38.** 219. 1885. J. A. Fleming, Pr. R. S. **47.** 118. 1890; Ph. M. **42.** 52. 1896. J. Stark, W. A. **68.** 931. 1899; E. Z. 1900. p. 151. C. D. Allegretti, N. C. **4.** 161. 1902; Ph. Z. **4.** 263. 1903. — [2] Mc Clelland, Pr. Cambr. S. **11.** 296. 1901. †J. Stark, A. Ph. **8.** 826. 1902; **12.** 391. 1904; V. Ph. G. **6.** 104. 1904. O. W. Richardson, Ph. Tr. **201.** 497. 1903. H. A. Wilson, Ph. Tr. **202.** 243. 1903. John S. Townsend, Ph. M. **6.** 598. 1903.

Nur eine geringe Steigerung der Elektrodenspannung genügt, um auch die übrigen positiven Ionen zur Ionisierung zu bringen und damit den selbständigen Glimmstrom mit zweifacher Grenzionisierung an der Kathode herzustellen. Figur 162 (nach STARK) zeigt V, i-Kurven, die mit einem glühenden Kohlefaden als Anode und einem 6 mm entfernten Kupferstift als Kathode in Stickstoff erhalten wurden.

Der kleinste Wert der Elektrodenspannung, bei welchem der Wendepunkt in den V, i-Kurven für die unselbständige Strömung von



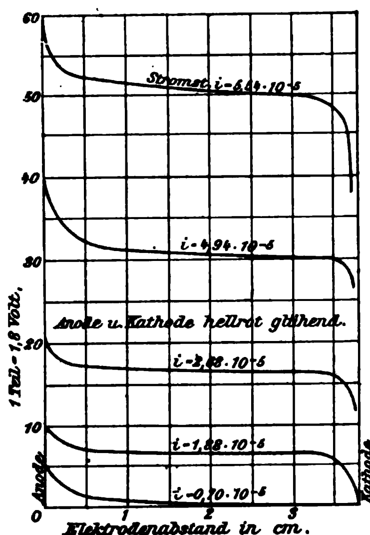
Figur 162.

nur positiven Ionen auftritt, ist die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für das betreffende Gas gegen das verwendete Kathodenmetall. Es vollzieht sich nämlich die Ionisierung hierbei nicht im Gasinnern, sondern in der unmittelbar an der Kathodenoberfläche sitzenden Gasschicht, wird also beeinflußt durch die katalytische Wirkung des Kathodenmetalls. Die auf diese Weise erhaltene Ionisierungsspannung ist gleich dem normalen Kathodenfall, den man erhält, wenn man zwischen den untersuchten Elektroden in dem Gase den selbständigen Glimmstrom herstellt (§ 74).

§ 58. **Strömung in Flammen.**[1] — In Flammen und sehr heißen Gasen ist Ionisation infolge hoher Temperatur vorhanden; es ist darum in ihnen eine unselbständige Strömung möglich. Figur 163 (nach H. A. WILSON) zeigt den räumlichen Verlauf des Spannungsabfalles für verschiedene Stromstärken in einer Bunsenflamme, welcher Rubidiumchlorid durch einen Zerstäuber zugeführt war. Wie man sieht, ist der Spannungsabfall im Innern der Flamme konstant und sehr klein, dagegen an den Elektroden, besonders an der Kathode groß und

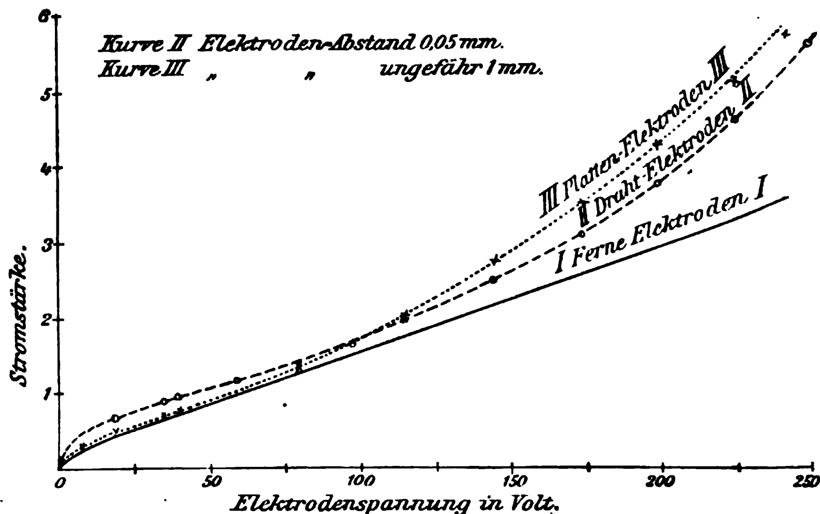
[1] W. HITTORF, P. A. **136.** 230. 1869; Jubelbd. 1874. p. 435. F. BRAUN, P. A. **154.** 481. 1875; W. A. **3.** 436. 1878. R. HOPPE, W. A. **2.** 83. 1877. W. GIESE, ibid. **17.** 519. 1882. SV. ARRHENIUS, ibid. **42.** 18. 1891. E. MARX, A. Ph. **2.** 774. 1900; V. Ph. G. **5.** 441. 1903; **6.** 121. 1904. † H. A. WILSON, Ph. Tr. **192.** 449. 1899; **197.** 417. 1901. E. WARBURG, A. Ph. **2.** 304. 1900. G. MOREAU, C. R. **134.** 1575. 1902; J. Ph. **2.** 560. 1903. H. STARKE, V. Ph. G. **5.** 364. 1903; **6.** 33. 1904. † F. L. TUFTS, Ph. Z. **5.** 76. 1904. J. STARK, ibid. **5.** 85. 1904. F. L. TUFTS u. J. STARK, ibid. **5.** 248. 1904.

räumlich variabel. Dieser große Spannungsabfall an den Elektroden rührt davon her, daß hier durch die elektrische Strömung die Konzentration der Ionen (§ 131) erniedrigt und so ein großer Widerstand geschaffen wird. Dieser Widerstand ist an der Kathode deswegen größer als an der Anode, weil die negativen Ionen schneller wandern als die positiven (§ 116); sie sind nämlich überwiegend negative Elektronionen (§ 1). Der Spannungsabfall an einer Elektrode ist unter sonst gleichen Umständen um so größer, je niedriger die Temperatur in der an ihr liegenden Gasschicht ist.



Figur 163.

Verwendet man als Kathode in Flammen ein Metall, beispielsweise Platin, das bei Weißglut nicht viel Ionen abgibt, so erhält man V, i-Kurven, die den Charakter partieller Sättigung zeigen (Kurve I in Figur 164 nach Tufts und Stark). Mit wachsender Elektrodenspannung nimmt die Stromstärke erst rasch, dann langsamer zu und wächst schließlich proportional mit ihr. Es stellt sich nämlich in der unmittelbar an der Kathode liegenden Gasschicht nahezu Sättigung infolge des großen Spannungsabfalles ein, während dies für das Gasinnere nicht zutrifft. Verwendet man eine Kathode, die bei Weißglut negative Ionen in großer Zahl ausgibt, beispielsweise Calciumoxyd auf Platin, so wird die Krümmung der V, i-Kurve schwächer. Infolge der



Figur 164.

Ausgabe negativer Ionen durch die Kathode kann nämlich in diesem Falle die Konzentrationserniedrigung und damit der Widerstand an der Kathode nicht so groß werden.

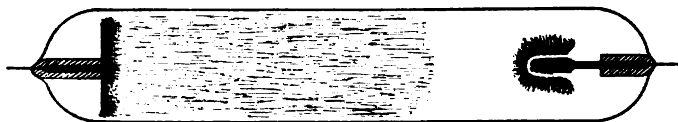
Totale Sättigung läßt sich in einer Flamme auch bei kleinem Abstand paralleler Plattenelektroden nicht erreichen. Bevor nämlich die Elektrodenspannung so groß geworden ist, daß Sättigung auch im Gasinnern eintreten würde, erfolgt Ionisierung durch den Stoß negativer Ionen in der kathodischen Gasschicht in-

folge des großen Spannungsabfalles. Die V, i-Kurve (Kurve II und III in Figur 164) zeigt in diesem Falle einen Wendepunkt (§ 55). Bei Verwendung einer Kalziumoxydkathode tritt diese Erscheinung noch deutlicher hervor, da hier auch noch die Zahl der aus der Kathode kommenden negativen Ionen durch die auftreffenden neu erzeugten positiven Ionen vergrößert wird.

II. Glimmstrom.

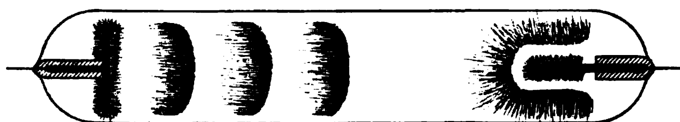
A. *Teile des Glimmstromes.*

§ 59. **Teile des Glimmstromes.** — Ein Glimmstrom besteht im allgemeinen aus folgenden Teilen (Figur 165 und Figur 166). Unmittelbar an der Kathode (in den Figuren Drahtelektrode) liegt die erste Kathodenschicht; in ihr erfolgt Ionisierung durch den Stoß der auf die Kathode zufliegenden positiven Ionen; sie sendet in der Regel ein rötlichgelbes Licht aus. Auf sie folgt der



Figur 165.

dunkle Kathodenraum, auf diesen die negative Glimmschicht. In dieser erfolgt die Ionisierung durch die negativen Elektronionen, welche von der ersten Kathodenschicht herkommen; in ihr hat die Ionisation und die Temperatur einen großen Wert; das ausgesandte Licht ist in der Regel bläulich gefärbt. Die negative Glimmschicht geht stetig über in den dunklen Zwischenraum; in diesem



Figur 166.

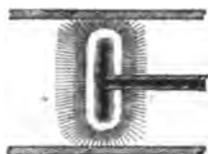
nimmt die Ionisierung mit wachsender Entfernung von der Kathode ab und wird schließlich sehr gering; die Ionisation wird von da ab in ihm nur mehr durch Zuwanderung von negativen Ionen aus der negativen Glimmschicht und von positiven Ionen aus der positiven Lichtsäule gegeben; mit wachsendem Abstand von der Glimmschicht sinkt die Ionisation und steigt die elektrische Kraft und diese wird im dunklen Zwischenraum schließlich so groß, daß die negativen Ionen ihre Ionisierungsspannung frei durchlaufen und zur Ionisierung in der ungeschichteten oder geschichteten positiven Lichtsäule befähigt werden. Die Schichten der positiven Lichtsäule, die auf den dunklen Zwischenraum folgen, besitzen einen leuchtenden der Kathode zugewandten Anfang und ein dunkles Ende nach der Anode zu; zwischen diesem und jenem ist ein stetiger Übergang vorhanden. Auf die positive Lichtsäule folgt die Anode; diese ist in der Regel ganz oder teilweise mit einer dünnen leuchtenden Schicht, der Anodenschicht bedeckt; in dieser findet einfache Grenzionisierung durch die negativen Ionen statt.

In dem Glimmstrome treten in verschiedenen Teilen infolge starken Spannungsabfalles große Geschwindigkeiten der Ionen auf; aus diesem Grunde kann die Bildung von Molionen nur in beschränktem Maße erfolgen. Im Glimmstrome sind darum neben positiven und negativen Molionen zahlreiche positive Atom-

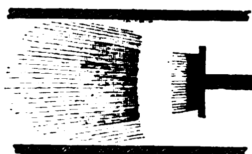
und negative Elektronionen vorhanden; dies ist vor allem an der Kathode und in der positiven Lichtsäule der Fall. Die Ionisierung durch Ionenstoß erfolgt ausschließlich durch positive Atom- und negative Elektronionen.

Der Glimmstrom ist ebenso wie bei tiefem auch bei hohem Gasdruck möglich; nur lassen sich in diesem Falle Kathodendunkelraum und erste Kathodenschicht wegen ihrer geringen Dicke nicht mehr gut beobachten. Wohl aber ist auch bei atmosphärischem Druck die blaue negative Glimmschicht und der dunkle Zwischenraum noch zu erkennen.

§ 60. **Grundfläche des negativen Glimmlichtes.**[1] — Die Bezeichnung „negatives Glimmlicht“ faßt die drei Gebilde der zweifachen Grenzionisierung an der Kathode, erste Kathodenschicht, dunkler Kathodenraum, negative Glimmschicht, zusammen. Erste Kathodenschicht und negative Glimmschicht bedingen sich ja gegenseitig, einem jeden Teile der einen entspricht der gegenüberliegende Teil der anderen, beide sind einander parallel, wenigstens bei räumlich konstanter Stromdichte an der Kathode; ihre Projektionen auf die Oberfläche der Kathode



Figur 167.



Figur 168.

sind mit sehr großer Annäherung einander gleich. Diese Projektion soll die Grundfläche des negativen Glimmlichtes heißen.

Bei konstanter Stromstärke und Temperatur wächst die Grundfläche des negativen Glimmlichtes, wenn der Gasdruck abnimmt; sie ist diesem angenähert umgekehrt proportional. Geht man also von höheren Drucken aus und erniedrigt langsam den Gasdruck unter Konstanthaltung der Stromstärke, so bedeckt das negative Glimmlicht erst nur einen ganz kleinen Teil der Kathodenoberfläche, breitet sich dann allmählich über sie aus und bedeckt sie schließlich ganz.

Kann an einer Stelle in der Umgebung der Kathode die negative Glimmschicht nicht entstehen, weil dort ein fester Körper zwischen diese und die Kathode geschoben ist (vgl. § 19), so verschwindet in ihrem Projektionsraume auf die Kathode das negative Glimmlicht. Durch diese Störung wird eine scheinbare Ausnahme vom obigen Gesetz bedingt. Hat man nämlich beispielsweise eine scheibenförmige Kathode und ist ihr Rand nahe der zylindrischen Gefäßwand, so breitet sich mit abnehmendem Gasdrucke unter gleichzeitigem Wachsen der Länge des Kathodendunkelraumes das Glimmlicht allmählich erst über die ganze Kathode aus (Figur 167). Sowie aber der Kathodendunkelraum die Gefäßwand erreicht hat, verschwindet am Rande das Glimmlicht und wegen der auftretenden Wandladungen auch auf der Rückseite der Kathode (Figur 168). Es hat demnach den Anschein, als ob mit weiter abnehmendem Drucke die Grundfläche des negativen Glimmlichtes wieder kleiner würde und sich auf die Mitte der vorderen Kathodenfläche zusammenzöge. Dies ist aber nur eine Störung durch die Nähe der Gefäßwand; rückt man diese genügend von der

[1] J. C. POGGENDORF, P. A. **138.** 169. † W. HITTORF, W. A. **20.** 743. 1883; **21.** 90. 1884. W. CROOKES, Pr. R. S. **28.** 103. 1878; **30.** 469. 1880. P. VILLARD, C. R. **126.** 1339. 1898. G. C. SCHMIDT, A. Ph. **1.** 625. 1900. † J. STARK, Ph. Z. **3.** 8. 166. 1901; A. Ph. **8.** 839. 1902. † N. HEHL, Dissert. Erlangen 1901; Ph. Z. **3.** 547. 1902. H. A. WILSON, Ph. M. **4.** 608. 1902.

Kathode ab, so ist diese auch bei den niedrigsten Drucken ganz mit Glimmlicht bedeckt.

Wie oben § 15 dargelegt wurde, ist die thermische Geschwindigkeit der neutralen Gasmoleküle klein im Vergleich zu der Geschwindigkeit der ionisierenden Ionen; dies gilt vor allem auch für die Ionen des negativen Glimmlichtes. Erhöht man hier die mittlere Temperatur des Gases bei konstantem Gasdruck, so nimmt die Grundfläche des Glimmlichtes in dem Maße zu, in welchem die Gasdichte abnimmt; die Wirkung der Temperatur ist äquivalent einer Abnahme des Gasdruckes, welche bei konstanter Temperatur die Dichte um gleichviel erniedrigt.

Die Grundfläche des negativen Glimmlichtes nimmt bei konstantem Gasdruck zu, wenn die Stromstärke wächst. Kann es sich vollkommen symmetrisch ausbreiten, wie an drahtförmigen Kathoden in weiten Gefäßen, so ist seine Grundfläche (f) proportional der Stromstärke (i). Da sie unter der gemachten Voraussetzung auch mit Annäherung proportional dem Gasdrucke p ist, so kann man setzen

$$f = k \cdot \frac{i}{p} \quad .$$

Bei gleichem Gasdrucke und gleicher Stromstärke ist die Grundfläche des negativen Glimmlichtes in derselben Kathode in verschiedenen Gasen verschieden groß, in Wasserstoff beispielsweise größer als in Stickstoff. Auch das Kathodenmetall hat einen geringen Einfluß auf die Grundfläche des negativen Glimmlichtes; diese ist unter sonst gleichen Umständen um so größer, je größer der normale Kathodenfall an dem betreffenden Metall ist, so an Platin größer als an Aluminium.

§ 61. **Stromdichte an der Kathode.**[1] — Es sei vorausgesetzt, daß die Stromdichte an allen mit Glimmlicht bedeckten Teilen der Kathode die gleiche sei. Die Stromdichte an der Kathode ist dann

$$j = \frac{i}{f} \quad ,$$

wo i die Stromstärke, f die Grundfläche des negativen Glimmlichtes bedeutet. Ist noch nicht die ganze Kathode mit Glimmlicht bedeckt, so ist die Stromdichte

$$j_n = \frac{i}{f}$$

normal; kann bei weiterer Steigerung der Stromstärke die Grundfläche des Glimmlichtes nicht mehr weiter wachsen, so wird die Stromdichte abnormal.

Die normale Stromdichte an der Kathode ist unabhängig von der Stromstärke und der Form der Kathode. Vergrößert man nämlich die Stromstärke, so wächst proportional mit ihr die Grundfläche f, so daß das Verhältnis

$$j_n = \frac{i}{f}$$

ungeändert bleibt. Die abnormale Stromdichte wächst bei Konstanz der Grundfläche des Glimmlichtes proportional der Stromstärke.

Die normale Stromdichte an der Kathode ist mit Annäherung

[1] J. STARK, Ph. Z. **3.** 88. 1901; A. Ph. **12.** 15. 1903. N. HEHL, Dissert. Erlangen 1901; Ph. Z. **3.** 547. 1902. A. WEHNELT, A. Ph. **7.** 237. 1902. H. A. WILSON, Ph. M. **4.** 609. 1902. C. A. SKINNER, Ph. R. **16.** 244. 1903.

proportional dem Gasdrucke p, da f angenähert umgekehrt proportional p ist. Man kann darum setzen

$$j_n = k \cdot p \quad .$$

Die Konstante k ist eine charakteristische Konstante für ein Gas und das Kathodenmetall; sie ist nämlich von Metall zu Metall verschieden. In Stickstoff an Platin ist $k = 0{,}33$, an Aluminium 0,467 (nach Hehl), in Luft an Platin $0{,}4\,\frac{\text{Milliamp.}}{\text{cm}^2 \cdot \text{mm}}$. In Wasserstoff ist unter gleichen Umständen die Stromdichte an der Kathode kleiner als in Stickstoff.

Es ist bisher vorausgesetzt worden, daß die Stromdichte an der Kathode an allen mit Glimmlicht bedeckten Teilen gleich groß sei. Diese Voraussetzung läßt sich mit Annäherung an nicht zu langen, gut gereinigten Drahtkathoden verwirklichen. In vielen Fällen ist infolge der Form der Kathode und ihrer Stellung zur Anode die Verteilung der Stromstärke in der Grundfläche des Glimmlichtes nicht gleichmäßig; man kann dann lediglich von einer mittleren normalen Stromdichte reden. So ist an einer Konkavkathode in der Mitte rings um die Achse die Stromdichte größer als am Rande; dies ist allgemein an allen einspringenden Winkeln einer Kathode der Fall. Auch geht an der Grenze des negativen Glimmlichtes gegen nicht bedeckte Teile der Kathode die Stromdichte von ihrem normalen Werte nicht unvermittelt, sondern allmählich zu Null über.

Die normale Stromdichte nimmt ab, wenn bei konstantem Gasdrucke die Temperatur erhöht wird. Bezeichnet T die absolute Temperatur, so gilt

$$j_n = \frac{k \cdot p}{T} \quad .$$

§ 62. **Länge des Kathodendunkelraumes.**[1] — Die Länge des Kathodendunkelraumes ist die Entfernung zwischen der Kathodenoberfläche und dem Anfang des gegenüberliegenden Glimmschichtstückes. In ihr ist darum auch die Länge der ersten Kathodenschicht enthalten. Wie oben § 19 dargelegt wurde, stellt die Länge des dunklen Kathodenraumes mit Annäherung die mittlere freie Weglänge der positiven Ionen unter den gegebenen Verhältnissen dar. Diese hängt bei konstanter Geschwindigkeit vom Gasdruck und von der Ionisation ab. Die Ionisation ist zwar nicht genau proportional der Stromdichte, doch wächst sie mit dieser; wir können darum die mittlere freie Weglänge der positiven Ionen in Beziehung zur Stromdichte an der Kathode setzen. Wenn an derselben Kathode an verschiedenen Stellen die Stromdichte verschieden groß ist, so ist dementsprechend auch der Kathodendunkelraum verschieden lang. Wir nehmen zunächst an, daß die Stromdichte in allen Teilen des Glimmlichtes gleich groß, daß also der Kathodendunkelraum überall gleich lang sei. Die Länge des Kathodendunkelraumes ist eine Funktion des Gasdruckes, der Temperatur, der Stromdichte, der Gasart und des Kathodenmetalls.

Bei normaler Stromdichte ist die Länge l des Kathodendunkelraumes angenähert umgekehrt proportional dem Gasdrucke. In Stickstoff gilt diese Proportionalität streng; es ist hier

$$l = \frac{2{,}45}{p} \quad .$$

[1] W. Crookes, Ph. Tr. **170.** 138. 1879. J. Puluj, W. B. **81.** 874. 1880. A. Wehnelt, W. A. **65.** 529. 1898; Habilitationsschrift, Erlangen 1901. †H. Ebert, W. A. **69.** 200. 1899: V. D. Ph. G. **2.** 99. 1900. O. Lehmann, A. Ph. **7.** 1. 1902. †N. Hehl, Dissert. Erlangen 1901; Ph. Z. **3.** 547. 1902. J. Stark, A. Ph. **8.** 840. 1902; **13.** 375. 1904. †H. Ebert u. P. Ewers, ibid. **10.** 72. 1903.

In verschiedenen Gasen ist unter gleichen Umständen der Dunkelraum verschieden lang, beispielsweise in Wasserstoff länger als in Stickstoff.

Bei Konstanz des Gasdruckes und der Stromstärke wächst die Länge des Dunkelraumes mit steigender Temperatur.

Die größte Länge besitzt der Kathodendunkelraum bei einem bestimmten Gasdrucke dann, wenn die Stromdichte an der Kathode normal ist, und solange dies der Fall ist, ändert sie sich nicht mit der Stromstärke. Sowie aber die Stromdichte abnormal wird, also zu steigen beginnt, nimmt die Länge des Kathodendunkelraumes ab mit wachsender Stromstärke und zwar erst schnell, dann langsam, um einem konstanten Werte zuzustreben. Dieser konstante Wert ist bei 1 mm Druck an Aluminium bei Wasserstoff 5,59, bei Kohlendioxyd 2,61, bei Kohlenoxyd 2,51, bei Stickstoff 2,11, bei Sauerstoff 1,41 mm (Ebert und Ewers).

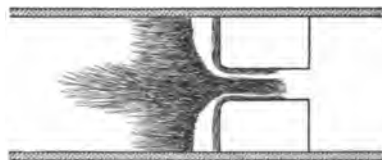
Von einer Länge des Kathodendunkelraumes kann man nur dann ohne einen weiteren Zusatz sprechen, wenn sie an den meisten Stellen des Glimmlichtes gleich groß ist, beispielsweise an scheiben- und drahtförmigen Kathoden aus homogenem Metall. Ist aber an verschiedenen Stellen der Kathode die Stromdichte verschieden groß, so ist der Kathodendunkelraum an einer Stelle im Vergleich zu anderen um so kürzer, je größer die Stromdichte ist. Hieraus erklären sich folgende Erscheinungen.

An einer noch nicht ganz mit Glimmlicht bedeckten Kathode ist die negative Glimmschicht an seinem Rande von der Kathode weggebogen (vgl. Figuren 165, 166). Hier am Rande nimmt nämlich die Stromdichte von ihrem normalen Werte allmählich zu Null ab.

An einer Kathode mit einwärts gekrümmten Teilen ist der Kathodendunkelraum an den konkaven Stellen kürzer als an den planen und konvexen, weil dort die Stromdichte größer ist als hier.

Ist die Oberfläche aus verschiedenen Metallen zusammengesetzt, so ist der Kathodendunkelraum an demjenigen Metall länger, an welchem die Stromdichte kleiner ist.

§ 63. **Erste Kathodenschicht, Kanalstrahlen.**[1] — Aus der negativen Glimmschicht heraus werden positive Ionen von der elektrischen Kraft nach der Kathode getrieben. An deren Oberfläche besitzen sie große kinetische Energie, ionisieren hier das Gas und erregen es zum Leuchten. Das Licht der ersten Kathodenschicht wird also wenigstens zum Teil von den „positiven Ionenstrahlen" hervorgebracht. Bei abnormalem Kathodenfall besitzen die positiven Ionen schon in größerer Entfernung von der Kathode genügende kinetische Energie, um das Gas zu ionisieren und zum Leuchten zu bringen; die erste Kathodenschicht erstreckt sich dann tiefer in das Gas hinein.



Figur 169.

Wie die Länge des dunklen Kathodenraumes, so wächst auch diejenige der ersten Kathodenschicht mit abnehmendem Gasdrucke. Da sich die negative Glimmschicht und die erste Kathodenschicht gegenseitig bedingen, so ist die Ionisation und das Leuchten in dieser an denjenigen Stellen am stärksten, welche den am stärksten ionisierten Teilen der negativen Glimmschicht entsprechen.

Indem die positiven Ionen auf die feste Kathodenoberfläche fallen, werden sie an weiterer Ausbreitung gehindert; sie können nicht wie die negativen Ionen-

[1] E. Goldstein, B. B. 1886. p. 691; V. D. Ph. G. **3.** 204. 1901. A. Wehnelt, Habilitationsschrift. Erlangen 1901. N. Hehl, Dissert. Erlangen 1901; Ph. Z. **3.** 547. 1902. J. Stark, A. Ph. **13.** 389. 1904.

strahlen (Kathodenstrahlen) mit großer kinetischer Energie größere Strecken im Gase durchlaufen. Durch Anwendung durchbohrter Kathoden kann man indes einen Teil der auf die Kathode zuschießenden Ionen von deren Oberfläche weg in das Gas hineinleiten. In den Figuren 169 und 170 ist eine Kathode mit zentraler Durchbohrung dargestellt. In Figur 169 ist der Gasdruck noch beträchtlich; die Grundfläche des negativen Glimmlichtes zieht sich zum Teil in den Kanal der Kathode hinein; aus diesem tritt ein Kathodenstrahlenbündel



Figur 170.

hervor. In Figur 170 ist der Gasdruck so niedrig, daß die Länge des Kathodendunkelraumes größer ist als der Durchmesser des Kathodenkanals; in diesem kann darum (vgl. § 19) keine negative Glimmschicht mehr entstehen, diese liegt nur mehr vor der Kathode. Dagegen erfüllt jetzt die erste Kathodenschicht den ganzen Kanal; sie breitet sich sogar auf der Rückseite der Kathode kegelförmig in den angrenzenden Gasraum aus. Insofern die positiven Ionenstrahlen durch Anwendung einer Durchbohrung in der Kathode zur besseren Entwickelung gelangen, haben sie den Namen „Kanalstrahlen" erhalten. Wie ein Kanal, so wirken auch beliebig viele Poren oder Kanäle in einer Kathode; so kann man zur Gewinnung ausgedehnter Kanalstrahlenbündel netzartige Kathoden verwenden.

§ 64. **Länge der negativen Glimmschicht.**[1] — In der negativen Glimmschicht stoßen die von der Kathode herkommenden negativen Ionen, die Kathodenstrahlen, mit neutralen Gasteilchen zusammen und bewirken Ionisierung und Lichtausstrahlung. Die Länge der negativen Glimmschicht läßt sich nicht scharf definieren, da sie mit allmählich abnehmender Leuchtintensität stetig in den dunklen Zwischenraum übergeht. Im nachstehenden ist als ihre Länge gerechnet die Entfernung ihres eben noch merkbar leuchtenden Endes von ihrem intensiv leuchtenden Anfang.

Die Frage nach der Längenausdehnung der negativen Glimmschicht fällt zusammen mit der Frage nach der Absorption der Kathodenstrahlen in ihr (vgl. § 156). Diese hängt ab von dem Gasdrucke und von der Geschwindigkeit v der Kathodenstrahlen. Ist μ die Masse, ε die Ladung eines Kathodenstrahlteilchens, K die Spannungsdifferenz zwischen Glimmschicht und Kathode, so gilt

$$v = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon}{\mu} K} .$$

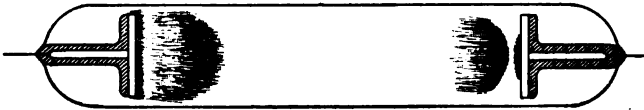
Hält man die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, also den Kathodenfall konstant, so ist die negative Glimmschicht um so länger, je niedriger der Gasdruck ist. Hält man umgekehrt den Gasdruck konstant und ändert den Kathodenfall, so wächst mit diesem zusammen die Länge der negativen Glimmschicht.

§ 65. **Länge der positiven Lichtsäule und des dunklen Zwischenraumes.**[2] — Auf die negative Glimmschicht folgt der dunkle Zwischenraum, auf diesen

[1] W. HITTORF, W. A. **20.** 743. 1883. E. GOLDSTEIN, ibid. **12.** 275. 1881; **51.** 623. 1894. G. C. SCHMIDT, A. Ph. **1.** 630. 1900. N. HEHL, Dissert. Erlangen 1901; Ph. Z. **3.** 547. 1902. J. STARK, A. Ph. **8.** 832. 840. 1902. — [2] A. TÖPLER, P. A. **134.** 199. 1868. P. T. RIESS, ibid. **137.** 451. 1869. K. ANTOLIK, W. A. **3.** 483. 1878. E. GOLDSTEIN, ibid.

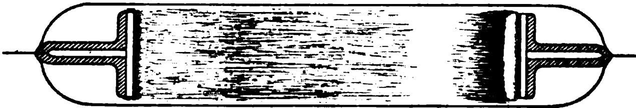
die positive Lichtsäule. Läßt man diese in einem bestimmten Abstande von der Kathode beginnen, so ist sie um so länger, je entfernter die Anode ist. Indem man diese der Kathode nähert, kann man die positive Lichtsäule beliebig verkürzen und so dem Glimmstrome seine positive Lichtsäule nehmen und den Charakter eines negativen Spitzenstromes geben. Bei gegebenem Elektrodenabstand ändert sich die Länge der positiven Lichtsäule und des dunklen Zwischenraumes in zweierlei Weise: erstens indem Teile des Zwischenraumes und der positiven Lichtsäule ineinander sich verwandeln, zweitens indem die negative Glimmschicht ihre Ausdehnung ändert.

Wir nehmen zunächst an, die Länge des Zwischenraumes werde annähernd konstant gehalten. Wir haben dann lediglich die Länge der positiven Lichtsäule oder die Lage ihres Anfanges in ihrer Abhängigkeit von der negativen Glimmschicht zu betrachten. Diese ist in ihrer Lage und Ausdehnung unabhängig von der positiven Lichtsäule; dagegen ist diese abhängig von jener, indem sie von



Figur 171.

ihr die negativen Ionen zur Ionisierung erhält. W ä c h s t d a r u m d i e L ä n g e d e r n e g a t i v e n G l i m m s c h i c h t, s o w e i c h t v o r i h r, s i c h v e r k ü r z e n d, d i e p o s i t i v e L i c h t s ä u l e n a c h d e r A n o d e z u r ü c k. Dies ist der Fall, wenn bei konstantem Gasdrucke der Kathodenfall erhöht, oder bei konstantem Kathoden-



Figur 172.

fall der Gasdruck erniedrigt wird. Indem sich die negative Glimmschicht durch Steigerung der Stromstärke oder Erniedrigung des Gasdruckes bis zur Anode ausdehnt, verschwindet die positive Lichtsäule schließlich bis auf die Anodenschicht in dieser.

Wir sehen nunmehr ab von der Änderung, welche die Länge der positiven Lichtsäule durch die Ausdehnung der negativen Glimmschicht erfährt. In dem dunklen Zwischenraume können infolge des geringen Spannungsabfalles die negativen Elektronionen durch ihren Stoß das Gas nicht ionisieren; mit der Entfernung von der Kathode nimmt aber das Spannungsgefälle zu und wird im Ende des Zwischenraumes so groß, daß die negativen Ionen ihre Ionisierungsspannung frei durchlaufen; es beginnt dann die Ionisierung und mit ihr die positive Lichtsäule. Die Länge des dunklen Zwischenraumes und der Anfang der positiven Lichtsäule hängt also ab von der Größe des Spannungsgefälles (vergl. Spannungsgefälle) in ihm.

Das elektrische Spannungsgefälle im dunklen Zwischenraume nimmt bei konstantem Querschnitt zu, wenn die Stromstärke wächst. Geht man in längeren, nicht zu weiten Stromröhren von einer kleinen Stromstärke aus, so ist die positive Lichtsäule erst kurz. Bei mäßigem Elektrodenabstand ist nur die Anode mit einer dünnen Schicht (Figur 171, Kathode rechts) bedeckt. Sie wächst dann bei steigender Stromstärke allmählich an die Kathode heran (Figur 172); der dunkle

12. 273. 1881. E. Wiedemann, ibid. **20.** 768. 1883. W. Hittorf, ibid. **21.** 90. 1884. Th. Homén, ibid. **38.** 172. 1889. D. Korda, F. 1892. II. 774. G. C. Schmidt, A. Ph. **1.** 625. 1900. E. Salles, C. R. **136.** 1061. 1903.

[illegible]

Figur [illegible]

[illegible] Figur [illegible].

[illegible]

§ [illegible]. **Querschnitt der positiven Lichtsäule.** — Die positive Lichtsäule [illegible] Querschnitt [illegible] Druck. Für den Fall, daß der Querschnitt der positiven Lichtsäule noch wachsen kann, [illegible]. Bei konstantem Gasdruck nimmt der Querschnitt der positiven Lichtsäule zu mit [illegible]; [illegible] diese konstant, so wächst er eben[illegible] Gasdruck. Bei [illegible] Drucke [illegible] sich die posi[illegible] in das Gas zwischen Anode und Kathode; bei [illegible] den ganzen Querschnitt.

Figur 174.

Im allgemeinen besitzt die positive Lichtsäule in der Nähe der Kathode einen anderen Querschnitt als in ihren übrigen Teilen. Sie hat nämlich an die Enden der negativen Glimmschicht Anschluss zu suchen. In Figur 174 erweitert sie sich unmittelbar vor der Kathode. In Figur 175 schiebt sie ihre Schichten in Form von Ringen über die drahtförmige Kathode zwischen Gefäßwand und negative Glimmschicht.

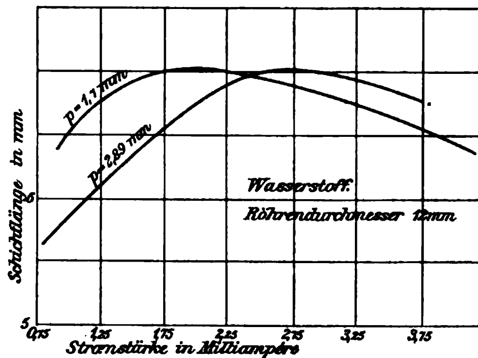
Figur 175.

§ 67. **Länge der positiven Schichten.**[1] — Es wurde oben dargelegt, daß die Länge einer positiven Schicht mit Annäherung gleich der mittleren freien

[1] Abria, A. Ch. Ph. (3) 7. 462. 1843. Quet, C. R. 35. 949. 1852. Quet u. J. M. Seguin, C. R. 47. 964. 1858. W. R. Grove, Th. Tr. 1852. I. 100; P. A. 93. 593. 1854. A. Gaugain, P. A. 95. 493. 1855. V. S. M van der Willigen, P. A. 98. 494. 1856. J. Plücker, ibid. 107. 89. 1859. A. Paalzow, ibid. 112. 567. 1861; 18. 178. 357. 1863. J. P. Gassiot, Pr. R. S. 10. 36. 393. 1860; 12. 329. 1863; Rep. Brit. Ass. 1865. (2) 15. Faye, C. R. 53. 493. 1861. A. de la Rive, A. Ch. Ph. (4) 8. 445. 1866; P. A. 131. 441. 455. 1867. [illegible], C. R. 61. 259. 1866; 90. 680. 1880. M. Morren, A. Ch. Ph. (4) 4. [illegible]. 1865; P. A. 130. 612. 1865. M. Neyreneuf, C. R. 79. 158. 1874; 82. 755. 1876. A. Wüllner, P. A. Jubelbd. 1874. p. 32. Bidaud, C. R. 79. 374. 1874. [illegible] Goldstein, B. B. 1876. p. 206; 1881. p. 876; W. B. 74. 467. 1876; W. A. 11. 847. 1880; 12. 250. 1881; 15. 277. 1882. G. Wiedemann, P. A. 158. 67. 1876. W. Spottiswoode, Pr. R. S. 25. 73. 547. 1877; 26. 90. 323. 1877. W. de la Rue u. H. W. Müller, C. R. 86. 1072. 1878; Ph. Tr. 169. 90. 118. 155. 1878. Yvon Zoch, F. 1880. II. 790.

Weglänge der negativen Elektronionen unter den gegebenen Verhältnissen ist. Wenn im folgenden kurzweg von der Länge der positiven Schichten die Rede ist, so ist damit immer die mittlere Länge der positiven Schichten gemeint. Da im Anfang und am Ende der positiven Lichtsäule Ionisation und Spannungsgefälle im allgemeinen nicht in der gleichen Weise variieren, so ist die Länge der Schichten an beiden Stellen in der Regel etwas voneinander verschieden. Schichtung ist in allen Gasen und Dämpfen möglich, so auch im Quecksilberdampf. Die Form der Schichten hängt ab von der Form der Kathode und des Stromgefäßes. Wir betrachten hier nur die einfachste Form, nämlich die scheibenförmige Schichtung in zylindrischen Röhren.

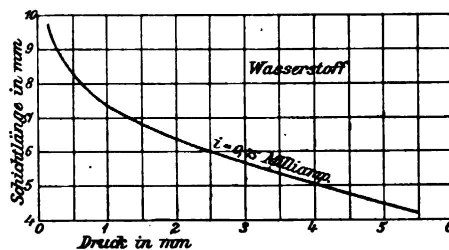
Steigert man bei konstantem Gasdruck die Stromstärke, ausgehend von kleinen Werten, so nimmt die Länge der positiven Schicht erst bis zu einem Maximum zu und nimmt dann bei weiterem Wachsen der Stromstärke wieder ab. Dies zeigt die Figur 176 (nach Willows).



Figur 176.

Die Länge der positiven Schicht hängt auch ab von dem Querschnitt der Stromröhre. Läßt man zwei verschieden weite Röhren, in denen der Druck gleich ist und die auch Teile einer und derselben Röhre sein können, von dem gleichen Strome durchfließen, so ist die Schichtlänge in den weiten Querschnitten größer als in den engeren.

Bei konstanter Stromstärke nimmt die positive Schichtlänge zu, wenn der Gasdruck abnimmt, und zwar um so schneller, je kleiner der Gasdruck ist. Dies zeigt die Figur 177 (nach Willows).



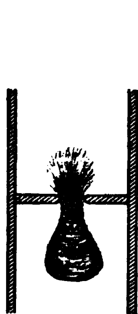
Figur 177.

Die mittlere freie Weglänge der negativen Elektronionen und darum auch die Länge der positiven Schicht ist in verschiedenen Gasen verschieden groß und zwar um so größer, je weniger das Gas die Kathodenstrahlen zerstreut; so ist sie in Wasserstoff größer als in Stickstoff und noch größer im Helium. Je länger in einem Gase die positive Schicht ist, bei desto höherem Drucke stellt sich in ihm Schichtung der positiven Lichtsäule ein.

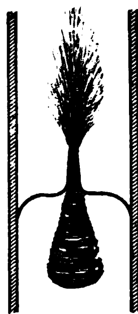
W. Spottiswoode u. F. L. Moulton, Pr. R. S. **32.** 385. 1881. H. W. Bückmann, Bbl. **6.** 256. 1881. E. Wiedemann, W. A. **20.** 760. 790. 1883. H. Hellmann, W. A. **19.** 816. 1883. C. Langer, Progr. d. Gleichenschen Gymnas. zu Ohrdruf 1889. A. Schuster, Pr. R. S. **47.** 526. 1890. E. E. Brooks, L. E. **44.** 236. 289. 1892. E. E. Baly, Ph. M. (5) **35.** 200. 1893. D. Salomons, Pr. R. S. **56.** 229. 1894. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, W. A. **57.** 458. 1896. †R. W. Wood, ibid. **59.** 238. 1896. M. Töpler, ibid. **63.** 109. 1897; **66.** 660. 1898; **69.** 680. 1899. O. Lehmann, Elektr. Lichtersch. Halle 1898. p. 302. †E. Graham, W. A. **64.** 49. 1898. H. V. Gill, Am. J. Sc. (4) **5.** 399. 1898. J. J. Thomson, Ph. M. (5) **47.** 253. 1899; **50.** 282. 1900. H. A. Wilson, ibid. (5) **49.** 505. 1900. G. W. Walker, ibid. (5) **49.** 529. 1900. †J. Stark, A. Ph. **3.** 236. 1900; **5.** 107. 1901; **7.** 417. 1902; **8.** 838. 1902. J. H. Jeans, Ph. M. (5) **49.** 245. 1900; (6) **1.** 521. 1901. †C. Willows, Pr. Cambr. S. **10.** 302. 1900. †E. Riecke, A. Ph. **4.** 388. 1901. K. R. Johnson, Ph. Z. **4.** 432. 1903. R. S. Stuchtey, ibid. **4.** 871. 1903.

§ 68. **Strömung durch Verengerungen.**[1] — Infolge der Ionenadsorption und der Absorption kinetischer Ionenenergie durch die Gefäßwand ist bei gleicher Stromstärke in engen Querschnitten der Spannungsabfall größer als in weiten. Besitzt darum eine Stromröhre, beispielsweise in der positiven Lichtsäule, eine Verengerung oder einen Engpaß, so ist in diesem die Geschwindigkeit der positiven und negativen Ionen größer als rechts und links davon in den weiteren Querschnitten. In der Richtung auf die Anode treten die negativen Ionen, in der Richtung auf die Kathode die positiven Ionen mit großen Geschwindigkeiten aus dem Engpaß; dieser wirkt demnach ähnlich wie eine Kathode, indem er in der einen Richtung Kathoden-, in der entgegengesetzten Kanalstrahlen aussendet. Diese erzeugen in den weiten Rohrteilen, in die sie aus dem Engpaß herausschießen, Gebilde, die analog sind der negativen Glimmschicht und der ersten Kathodenschicht. Die von einem Engpaß ausgehenden Ionenstrahlen besitzen eine um so größere Geschwindigkeit, je kleiner der Querschnitt des Engpasses ist.

Der Engpaß kann durch ein enges Verbindungsrohr zwischen zwei weiteren gegeben sein, oder durch ein Loch in einer Scheidewand aus Glas, Papier oder einem anderen Isolator. Mehrere Löcher oder Poren in derselben Scheidewand



Figur 178.



Figur 179.



Figur 180.

wirken einzeln alle in der gleichen Weise; eine jede Pore stellt eine Kathode dar. Die Scheidewand kann statt aus einem Isolator auch aus Metall bestehen, kann beispielsweise ein Drahtnetz sein. Die vorstehenden Figuren 178, 179, 180 (Kathodenstrahlen nach oben) stellen verschiedene Fälle der Strömung durch Engpässe dar.

§ 69. **Elektrodenloser Glimmstrom.**[2] — Durch ein Gas kann man auch ohne Anwendung von Metallelektroden einen Strom senden. Man kann nämlich

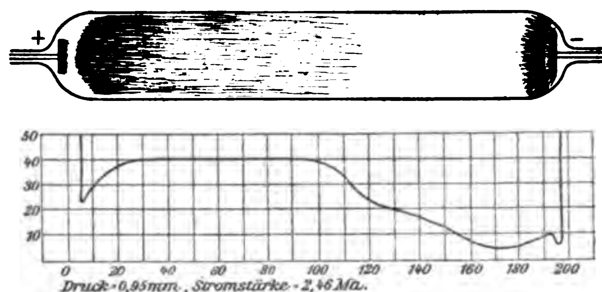
[1] W. Holtz, P. A. **155.** 643. 1875; W. A. **10.** 336. 1880. W. de la Rue und H. W. Müller, C. R. **86.** 1072. 1878. W. v. Bezold, W. A. **11.** 792. 1880. †E. Goldstein, B. B. 1876. p. 279; W. A. **11.** 839. 1880; **12.** 253. 1881; **51.** 622. 1894; **67.** 89. 1899. J. de Kowalski, C. R. **120.** 82. 1895. †E. Wiedemann und G. C. Schmidt, W. A. **66.** 330. 1898. J. Stark, A. Ph. **4.** 215. 1901. M. Töpler, ibid. **6.** 339. 1901. †O. Lehmann, ibid. **7.** 1. 1902. D. Rudge, Pr. Cambr. S. **12.** 155. 1903. — [2] F. Hawksbee, Ph. Tr. 1707. Grummert, ibid. 1770. Canton, Henley, Cavallo, ibid. 1785. P. T. Riess, Reibungselektr. **2.** 693. 1853. Quet u. J. Seguin, C. R. **47.** 964. 1858. Plücker, P. A. **104.** 120. 1858. E. v. Lommel, ibid. **133.** 152. 1868; **141.** 460. 1870. Geissler, ibid. **135.** 333. 1868. Alvergniat, C. R. **73.** 561. 1871. G. Salet, A. Ch. Ph. (4) **28.** 20. 1873. J. T. Bottomley, Nat. **23.** 218. 243. 1880. L. Weber, Carls Rep. **16.** 240. 1880. E. Edlund, Bbl. **8.** 145. 1884. N. Tesla, Wechselströme hoher Spannung. Halle 1895. J. Borgmann, El. **26.** 787. 1891. E. Thomson u. N. Tesla, L. E. **41.** 183. 1891. J. J. Thomson, Ph. M. (5) **32.** 321. 445. 1891; Pr. Cambr. S. **7.** 314. 330. 1892; Nat. **51.** 330. 1895. J. Pupin, Am. J. Sc. (3) **43.** 463. 1892. O. Lehmann, W. A. **47.** 426. 1892. H. Schöntjes, Bull. Ac. Belg. (3) **24.** 321. 1892. E. C. Rimington u. W. Smith, Ph. M. (5) **35.** 68. 1893. E. C. Rimington, Ph. M. (5) **35.** 506. 1893. †H. Ebert u. E. Wiedemann, W. A. **49.** 22. 1893; **50.** 22. 1893. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, W. A. **62.** 603. 1897. E. Warburg, ibid. **54.** 730.

das Gas in einen Isolator, beispielsweise in ein Glasgefäß, einschließen und dieses zwischen zwei Leiterelektroden bringen. In diesem Falle kann aber dann nicht ein stationärer, sondern nur ein Wechselstrom durch das Gas fließen; die den äußeren Elektroden zunächst liegende Gefäßwandung wird dabei für kurze Zeit zu einer Elektrode. So kann man in verdünntem Gase einen Wechselglimmstrom erzeugen, indem man die Pole eines Induktoriums an die Gefäßwand legt, oder das Stromgefäß, ohne Metallelektroden anzulegen, in das hochgespannte Feld eines Teslatransformators oder zwischen die Endplatten der LECHERschen Anordnung für HERTZsche Wellen bringt.

Steckt man in das Innere einer von Teslaschwingungen durchflossenen Drahtspule ein Glasgefäß mit einem verdünnten Gase, so bemerkt man in diesem einen leuchtenden Ring, „den elektrodenlosen Ringstrom". Dieser wird nicht von der Induktion durch hin und her schießende magnetische Kraftlinien, sondern durch das zur Spule axiale elektrische Feld zwischen verschiedenen Teilen der Spule hervorgebracht; es dient hierbei ebenfalls die Glaswand als Elektrode.

B. Spannungsabfall im Glimmstrome.

§ 70. **Räumlicher Verlauf des Spannungsabfalles.**[1] — Die nachstehende Figur 181 (nach GRAHAM) gibt den Spannungsabfall in dem ungeschichteten Glimmstrome durch reinen Stickstoff (Abszisse Rohrlänge in Millimeter, Ordinate Spannungsgefälle in Volt $\times$ cm^{-1}); die Figur 182 (nach H. A. WILSON) stellt das Spannungsgefälle im Glimmstrom durch Wasserstoff dar. Wie man aus ihnen



Figur 181.

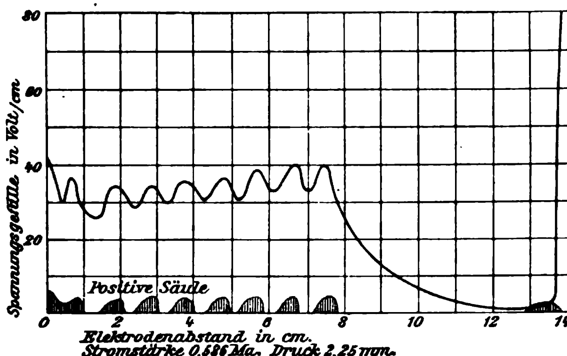
ersieht, fällt die Spannung an der Anode und Kathode sehr stark ab, indes hier stärker als dort. Den größten Wert hat das Spannungsgefälle im dunklen Kathodenraume, den kleinsten in der negativen Glimmschicht. Hier ist es deswegen klein, weil hier das Gas durch die von der Kathode herkommenden negativen Elektronionen (Kathodenstrahlen) stark ionisiert wird. Die Ionisation nimmt mit zunehmender Entfernung von der Kathode ab. Darum nimmt das Spannungsgefälle von der negativen Glimmschicht weg im dunklen Zwischenraume nach der Anode hin zu. Sowie es so groß geworden ist, daß die negativen Ionen auf ihrer freien Weglänge ihre Ionisierungsspannung frei durchlaufen, erfolgt die Innenionisierung durch Ionenstoß, oder mit anderen Worten, es beginnt

1895. S. KALISCHER, Naturw. R. **10.** 86. 1895. J. DE KOWALSKI, C. R. **120.** 82. 1895. L. FOMM, W. A. **68.** 620. 1899. J. B. B. BURKE, Ph. M. (6) **1.** 342. 455. 1901. B. DAVIS, Ph. Z. **3.** 275. 1902; **4.** 289. 1903; Ph. R. **17.** 501. 1903. † E. LECHER, ibid. **32.** 1902; **4.** 811. 1903.

[1] W. DE LA RUE u. H. W. MÜLLER, C. R. **86.** 1074. 1878. W. HITTORF, W. A. **20.** 705. 1883. A. SCHUSTER, Pr. R. S. **47.** 542. 1890. † W. P. GRAHAM, W. A. **64.** 49. 1898. † C. A. SKINNER, ibid. **68.** 763. 1899; Ph. M. (5) **50.** 563. 1900. G. C. SCHMIDT, A. Ph. **1.** 633. 1900. H. A. WILSON, Ph. M. **49.** 505. 1900. † A. WEHNELT, A. Ph. **7.** 237. 1902; **10.** 542. 1903; Ph. Z. **3.** 501. 1902.

die positive Lichtsäule. Ist diese geschichtet, so besitzt das Spannungsgefälle in ihr relative Minima und Maxima; diese liegen im leuchtenden Anfang, jene im dunklen Ende der Schichten.

Im dunklen Kathodenraume besitzt das Spannungsgefälle kein relatives Maximum oder Minimum, weder in seinem Innern noch an seiner Grenze gegen die negative Glimmschicht; das kleine Maximum und Minimum, das Figur 181 an der Grenze von Dunkelraum und Glimmschicht zeigt, wurde zu Unrecht dadurch erhalten, daß die zwei Sonden, die zur Bestimmung des Spannungsabfalles dienten, nicht genau hintereinander standen. An einer scheibenförmigen Kathode wird nämlich bei längerem Dunkelraum die Spannungsverteilung durch die Nähe der Glaswand beeinflußt; die Niveauflächen der Spannung sind dann nicht mehr Ebenen, normal zur Rohrachse, sondern ausgebauchte Flächen; es tritt in einem normalen Rohrquerschnitt ein Abfall der Spannung von der Rohrwand nach der Achse zu auf, so daß die positiven auf die Kathode zufliegenden Ionen nach der Achse auf die Mitte der Scheibe zusammengedrängt werden (vgl. Figur 168).



Figur 182.

§ 71. **Spannungsgefälle in der ungeschichteten positiven Lichtsäule.**[1] — In der ungeschichteten positiven Lichtsäule nimmt das Gefälle mit wachsender Stromstärke ab und zwar in engen Röhren rascher als in weiten. Die Abhängigkeit des Gefälles g von der Stromstärke i kann durch folgende Formel (α und β sind Konstanten) innerhalb nicht zu großer Bereiche dargestellt werden:

$$g = \alpha - \beta \cdot i \quad .$$

Wenn der Druck abnimmt, so wird das Gefälle kleiner; dies zeigen die vier folgenden Tabellen.

Stickstoff.

Röhrendurchmesser 3 cm,
Stromstärke $1,2 \cdot 10^{-3}$ Ampère

Druck mm	Gefälle, Volt auf 1 cm
8	156,8
6	123,8
4	92,2
2	55,4
1,5	43,6

Wasserstoff.

Röhrendurchmesser 3 cm,
Stromstärke $1 \cdot 10^{-3}$ Ampère

Druck mm	Gefälle, Volt auf 1 cm
8	117,0
7	105,0
6	92,6
5	79,5
4	64,5

[1] W. HITTORF, W. A. **20.** 726. 733. 1883. † TH. HOMÉN, ibid. **38.** 172. 1889. † A. HERZ, ibid. **54.** 244. 1895. † C. A. MEBIUS, ibid. **54.** 537. 1895; Bbl. **23.** 126. 1899. E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT, W. A. **66.** 316. 324. 1898. † G. C. SCHMIDT, A. Ph. **1.** 633. 1900. J. STARK, ibid. **3.** 229. 1900; **4.** 221. 1901; **8.** 837. 1902. W. HEUSE, ibid. **5.** 670. 678. 1901. H. A. WILSON, Pr. Cambr. S. **11.** 256. 391. 1902; Ph. M. **6.** 188. 1903. H. SCHWIENHORST, Dissert. Göttingen 1903.

Helium.

Röhrendurchmesser 2,5 cm,
Stromstärke $0,52 \cdot 10^{-3}$ Ampère

Druck mm	Gefälle, Volt auf 1 cm
12,58	34,0
10,46	28,9
8,73	24,8
6,68	19,3
5,18	15,2

Quecksilber.

Röhrendurchmesser 2,4 cm,
Stromstärke $0,35 \cdot 10^{-3}$ Ampère

Druck mm	Gefälle, Volt auf 1 cm
16,71	18,6
13,07	16,9
9,23	14,8
6,41	12,7
4,84	11,2

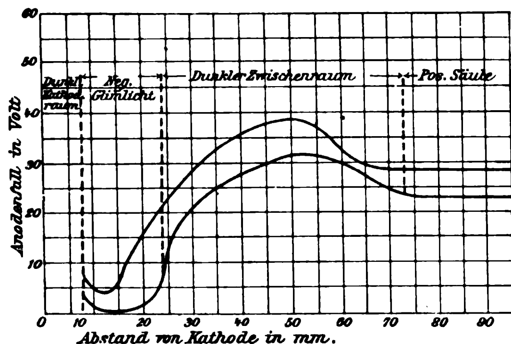
Bei gleicher Stromdichte und gleichem Gasdruck sind in verschieden weiten Röhren in der positiven Lichtsäule die Spannungsgefälle nicht gleich; infolge der Ionenadsorption (vgl. unten) sind sie in den engen größer als in den weiten.

Das Spannungsgefälle in einem Gase in der positiven Lichtsäule wird in der Regel geändert, wenn diesem kleine Mengen eines zweiten Gases beigemischt werden; in schwach sauerstoffhaltigem Stickstoff ist es etwas größer als in sauerstofffreiem. Bei konstantem Gasdruck nimmt es ab, wenn seine mittlere Temperatur erhöht wird; bei konstanter Gasdichte ändert es sich nur sehr wenig mit der Temperatur.

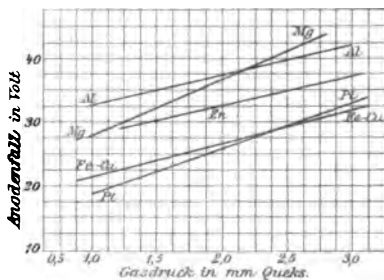
§ 72. **Spannungsgefälle im dunklen Zwischenraume.**[1] — Die Länge der negativen Glimmschicht möge sich mit der Stromstärke nicht ändern. In diesem Falle nimmt auf der ganzen Länge des dunklen Zwischenraumes das Spannungsgefälle mit wachsender Stromstärke zu. Wird infolge dieser Zunahme am Ende des Zwischenraumes das Gefälle ebenso groß wie in der positiven Lichtsäule, dann tritt Ionisierung durch Ionenstoß ein und ein Stück dunklen Zwischenraumes verwandelt sich in positive Lichtsäule.

Wächst mit zunehmender Stromstärke die Länge der negativen Glimmschicht, so nimmt in denjenigen Teilen des Zwischenraumes, in die sie hineinwächst, das Spannungsgefälle ab. Hält man die Stromstärke konstant und erniedrigt den Gasdruck, so nimmt in allen Teilen des dunklen Zwischenraumes das Spannungsgefälle ab, besonders in seinem Ende kurz vor der positiven Lichtsäule.

§ 73. **Der Anodenfall.**[2] — Die Anode des Glimmstromes ist in der Regel mit einer dünnen leuchtenden Schicht bedeckt, der Anodenschicht; wenn sie sich



Figur 183.



Figur 184.

[1] W. P. Graham, W. A. **64.** 53. 1898. G. C. Schmidt, A. Ph. **1.** 640. 1900. J. Stark, ibid. **3.** 231. 1900; V. Ph. G. **6.** 118. 1904. C. A. Skinner, Ph. M. **50.** 563. 1900. — [2] E. Goldstein, V. Ph. G. **11.** 16. Dez. 1892. † C. A. Skinner, W. A. **68.** 752. 1899; Ph. M. **2.** 617. 1901; **4.** 495. 1902. C. A. Mebius, Bbl. **23.** 126. 1899. K. Mey, A. Ph. **11.** 141. 1903.

in der negativen Glimmschicht befindet, fehlt die Anodenschicht. Die Spannungsdifferenz zwischen der Anode und einem Punkt im Anfang der Anodenschicht heißt Anodenfall. Dieser wird mittels einer der Anode genäherten Sonde bestimmt.

Die Größe des Anodenfalles ist von demjenigen Teile des Glimmstromes abhängig, welcher sich unmittelbar vor der Anode befindet. Dies zeigt die Figur 183 (nach Skinner).

Der Anodenfall nimmt etwas ab, wenn die Stromstärke zunimmt, ferner wird er mit dem Gasdrucke etwas kleiner. Wenn sich die Anode infolge der Strömung mit einem Überzug bedeckt, wird er größer. Durch Verunreinigungen des Gases wird der Anodenfall ebenfalls beeinflußt. Die Figur 184 (nach Skinner) läßt den Anodenfall in reinem Stickstoff für verschiedene Metalle bei verschiedenen Drucken entnehmen.

§ 74. **Der Kathodenfall.**[1] — Kathodenfall des Glimmstromes heißt die Spannungsdifferenz zwischen der Kathode und dem Anfang der negativen Glimmschicht. Er wird bestimmt, indem man in den Anfang der negativen Glimmschicht eine dünne Metallsonde tauchen läßt und deren Spannungsdifferenz gegen die Kathode ermittelt. Normal heißt der Kathodenfall, solange das negative Glimmlicht bei Steigerung der Stromstärke sich noch weiter über die Kathodenoberfläche ausbreiten kann; abnormal, wenn dies nicht mehr der Fall ist.

Der normale Kathodenfall (K_n) stellt die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für ein Gas gegen das Kathodenmetall dar. Allgemein hängt der Kathodenfall ab von der Stromstärke (i), der von negativem Glimmlichte bedeckten Fläche (f) der Kathode, vom Gasdruck p, der absoluten Temperatur T und gewissen für ein Gas charakteristischen Konstanten k und $\varkappa$. Die Stromdichte an der Kathode ist

$$j = \frac{i}{f} \quad ;$$

für die normale Stromdichte (vgl. § 61) gilt

$$j_n = \frac{\varkappa \cdot p}{T} \quad .$$

Bei Einführung der vorstehenden Bezeichnungen gilt, wenigstens mit Annäherung, bei symmetrischen Verhältnissen an der Kathode folgendes Gesetz für den Kathodenfall (K)

$$K = K_n + \frac{k \cdot T}{p}(j - j_n)^{1/2} = K_n + \frac{k \cdot T}{p}\left(\frac{i}{f} - \frac{\varkappa \cdot p}{T}\right)^{1/2}$$
$$= K_n + \frac{k \cdot T}{p \cdot f^{1/2}}\left(i - \frac{\varkappa \cdot p \cdot f}{T}\right)^{1/2} \quad .$$

Solange sich die Grundfläche des negativen Glimmlichtes über die Kathodenoberfläche ausbreiten kann ($j - j_n = 0$), ist der Kathodenfall unabhängig von Stromstärke und Druck. Kann sich in-

[1] † W. Hittorf, W. A. **20.** 743. 1883. E. Goldstein, ibid. **12.** 257. 1881; **24.** 79. 1885. † E. Warburg, ibid. **31.** 543. 1887; **40.** 1. 1890; **45.** 15. 1892. Th. Homén, ibid. **38.** 202. 1889. O. Lehmann, ibid. **47.** 426. 1892. A. Paalzow u. F. Neesen, ibid. **56.** 700. 1895. J. W. Capstick, Pr. R. S. **63.** 356. 1898. E. Wiedemann, W. A. **67.** 714. 1899. R. J. Strutt, Pr. R. S. **65.** 446. 1900. G. C. Schmidt, A. Ph. **1.** 625. 1900. W. Heuse, ibid. **5.** 670. 678. 1901. A. Wehnelt, ibid. **7.** 237. 1902. † J. Stark, Ph. Z. **3.** 88. 1901; **3.** 165. 274. 1902; A. Ph. **12.** 31. 1903. C. A. Skinner, Ph. M. (6) **2.** 616. 1901; **4.** 498. 1902; Ph. R. **16.** 244. 1903. N. Hehl, Dissert. Erlangen 1901. W. C. Baker, Pr. Cambr. S. **11.** 472. 1902. J. A. Cunningham, Ph. M. **4.** 684. 1903. K. Mey, V. D. Ph. G. **5.** 72. 1903; A. Ph. **11.** 127. 1903. R. Defregger, A. Ph. **12.** 662. 1903. Th. Lyman, Pr. Cambr. S. **12.** 45. 1903.

dessen die Grundfläche des Glimmlichtes nicht mehr weiter ausbreiten, wird also der Kathodenfall abnormal, so nimmt er zu, sowohl wenn die Stromstärke wächst, als wenn der Gasdruck erniedrigt wird. Bei konstanter Gasdichte wird die Abhängigkeit des Kathodenfalles durch die Formel gegeben:

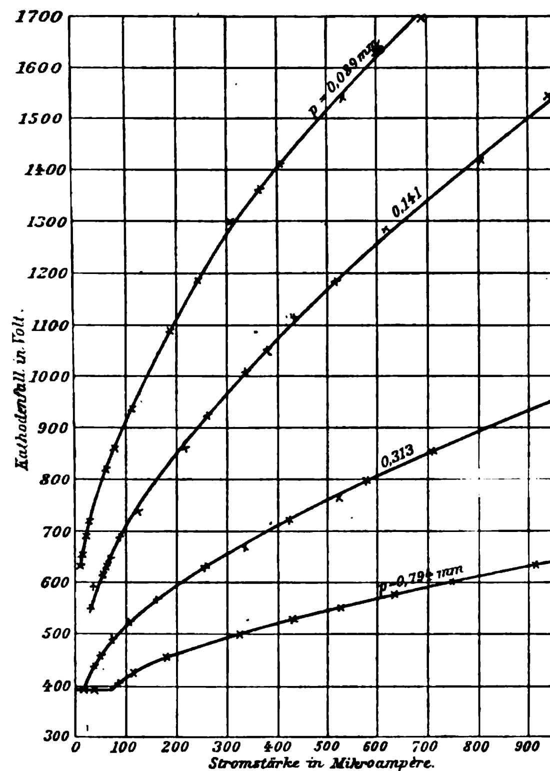
$$(K - K_n)^2 = \frac{k^2 \cdot T^2}{p^2 \cdot f}\left(i - \frac{\varkappa \cdot p f}{T}\right) \quad ;$$

ein Beispiel hierfür liefert Figur 185 (nach STARK). Bei konstanter Stromstärke und konstanter Temperatur wird die Abhängigkeit vom Gasdruck durch die Gleichung

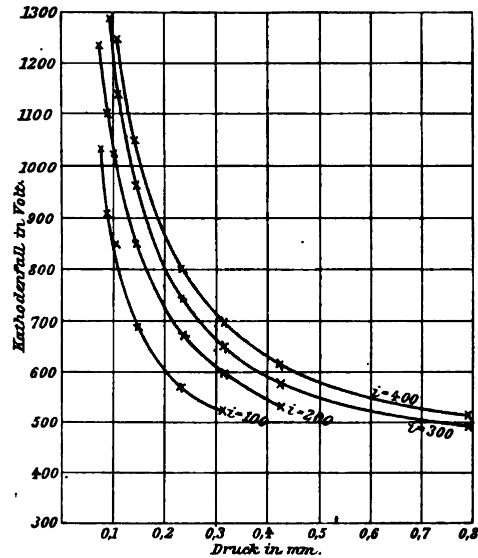
$$(K - K_n) \cdot p = \frac{k \cdot T}{f^{1/2}}\left(i - \frac{\varkappa \cdot p \cdot f}{T}\right)^{1/2}$$

dargestellt; eine Anschauung hiervon gibt Figur 186 (nach STARK). Wie die obigen Gleichungen ersehen lassen, ist unter sonst gleichen Umständen der abnormale Kathodenfall um so größer, je kleiner die mit Glimmlicht bedeckte Kathodenoberfläche ist.

Der normale Kathodenfall K_n ist bis zur Rotglut unabhängig von der Temperatur. Bei Konstanz der Stromstärke und des Gasdruckes



Figur 185.



Figur 186.

nimmt der abnormale Kathodenfall mit wachsender Temperatur zu. Bei konstanter Gasdichte ($p/T =$ const.) ist er bis zur Rotglut unabhängig von der Temperatur. Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung sind einander äquivalent, insofern sie gleiche Gasdichte herstellen. Gemäß der in der Nähe der Kathode geleisteten Arbeit $K \cdot i$ steigert der Glimmstrom von selbst die Temperatur an seiner Kathode und erhöht so bei konstantem Druck seinen Kathodenfall. Diese Selbsterwärmung ist der Grund, warum für größere Stromstärken besonders bei höherem Gasdruck, die Messungen scheinbar eine geradlinige Beziehung zwischen Kathodenfall und Stromstärke ergeben.

Von der Abhängigkeit des Kathodenfalles von der magnetischen Feldstärke ist weiter unten die Rede.

Die nachstehende Tabelle gibt den normalen Kathodenfall für verschiedene Gase an Platin.

Gas	Kathodenfall in Volt
Wasserstoff	298
Stickstoff	232
Sauerstoff	369
Helium	160
Luft	340
Wasserdampf	469
Ammoniak	582

Die Art, wie ein Metall im normalen Kathodenfalle seine Eigenart zum Ausdruck bringt, ist physikalisch und chemisch von großer Bedeutung. Wir können bis jetzt erst folgende Tabelle aufstellen.

	Platin	Quecksilber	Silber	Kupfer	Eisen	Zink	Aluminium	Magnesium	Natrium	Kalium-Natrium	Kalium
Sauerstoff	369	—	—	—	—	—	—	310	—	—	—
Wasserstoff	300	—	295	280	230	213	190	168	185	169	172
Stickstoff	232	226	—	—	—	—	—	207	178	125	170
Helium	160	142,5	162	177	161	143	141	125	80	78,5	69
Argon	167	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—

§ 75. **Elektrodenspannung und Stromstärke.**[1] — Wie der Glimmstrom selbst, so ist auch seine Elektrodenspannung V aus verschiedenen Teilen, nämlich den auf seinen einzelnen Teilen liegenden Spannungsdifferenzen, zusammengesetzt, erstens dem Kathodenfall K, zweitens der Spannungsdifferenz des dunklen Zwischenraumes Z, gerechnet vom Anfang der negativen Glimmschicht bis zum Anfang der positiven Lichtsäule, drittens der Spannungsdifferenz der positiven Lichtsäule P, viertens dem Anodenfalle A.

$$K = K(i, p, f)$$

ist eine Funktion der Stromstärke i, des Gasdruckes p und der Grundfläche f des negativen Glimmlichtes;

$$Z = Z(i, p, q)$$

ist ebenfalls eine Funktion von i und p und dem Querschnitt q; ebenso ist

$$P = P(i, p, q) \quad ;$$

A ändert sich nur wenig mit Stromstärke und Druck und ist klein gegen K, P und Z. Für die Elektrodenspannung des Glimmstromes gilt demnach:

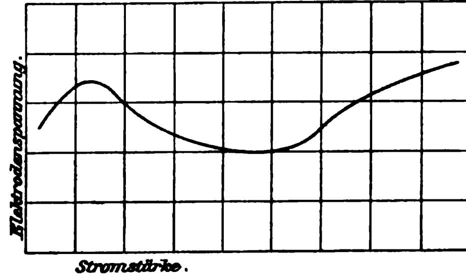
$$V = K(i, p, f) + Z(i, p, q) + P(i, p, q) + A \quad .$$

Sie ist eine verwickelte Funktion verschiedener Größen; ihre Abhängigkeit von einer derselben zeigt verschiedenen Charakter, je nachdem ein Teil des Glimmstromes in der Spannungsdifferenz die übrigen überwiegt.

[1] W. de la Rue u. H. W. Müller, Ph. Tr. **174.** 477. 1883. W. Hittorf, W. A. **7.** 573. 1879; **20.** 726. 1883. Th. Homén, ibid. **38.** 172. 1889. M. Pandolfi, N. C. **5.** 89. 1897. M. Töpler, W. A. **66.** 674. 1898; A. Ph. **2.** 608. 1900. G. C. Schmidt, A. Ph. **1.** 632. 1900. M. Töpler, A. Ph. **2.** 605. 1900. † E. Riecke, A. Ph. **4.** 592. 1901. J. Stark, Ph. Z. **3.** 88. 1901. N. Hehl, Dissert. Erlangen 1901. J. Stark, Ph. Z. **4.** 535. 605. 715. 1903; **5.** 96. 1904. W. Kaufmann, Ph. Z. **4.** 578. 653. 1903; **5.** 57. 1904.

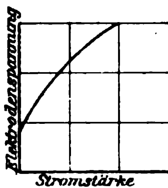
Können sich im Glimmstrome seine drei Hauptbestandteile, negatives Glimmlicht, Zwischenraum und positive Lichtsäule gleichmäßig entwickeln, und wird unter sonst konstanten Verhältnissen die Stromstärke variiert, so ist der allgemeinste Typus der Beziehung zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke oder die *V, i*-Kurve von der Art, wie sie Figur 187 zeigt.

Ausgehend von kleinen Stromstärken nimmt die Elektrodenspannung mit wachsender Stromstärke erst zu bis zu einem Maximum; bis dahin überwiegt nämlich der dunkle Zwischenraum die positive Lichtsäule; in ihm nimmt aber das Spannungsgefälle mit der Stromstärke zu; der Kathodenfall ist in diesem Teile der Kurve konstant. Mit wachsender Stromstärke verlängert sich die positive Lichtsäule unter Verkürzung des dunklen Zwischenraumes; nach Überschreitung des Maximums der Elektrodenspannung überwiegt nunmehr die positive Lichtsäule den dunklen Zwischenraum, und da in jener das Spannungsgefälle mit wachsender Stromstärke abnimmt, so gilt das gleiche von der Elektrodenspannung. Diese nimmt bei weiter wachsender Stromstärke ab bis zu einem Minimum. Auch in diesem Stadium ist der Kathodenfall noch konstant. Sowie aber dieser bei weiterer Steigerung der Stromstärke abnormal wird und zu wachsen beginnt, überwiegt seine Zunahme die Abnahme von *P*; darum wächst von da ab wieder die Elektrodenspannung.

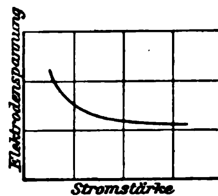


Figur 187.

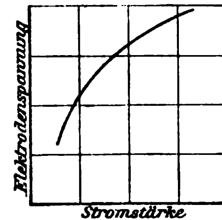
In der Regel besitzt nun nicht jeder Glimmstrom die im vorstehenden charakterisierte allgemeine *V, i*-Kurve. Je nachdem in einem bestimmten Falle



Figur 188.



Figur 189.



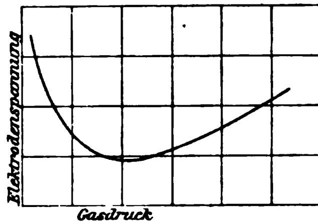
Figur 190.

K, *Z* oder *P* überwiegt, ergeben sich Spezialfälle der allgemeinen Kurve. Ist der Gasdruck und der Röhrenquerschnitt groß, so zeigt die *V, i*-Kurve des Glimmstromes für kleine Stromstärken diejenige des Spitzenstromes (Figur 188). Ist der Gasdruck kleiner, aber größer als 1 mm, die Kathodenoberfläche groß, so ergibt sich die Kurve der Figur 189. Ist endlich der Gasdruck niedrig und die vom Glimmlicht bedeckten Kathodenoberfläche klein, die positive Lichtsäule kurz, so erhält man eine *V, i*-Kurve nach Art der Figur 190.

§ 76. **Abhängigkeit vom Gasdruck.**[1] Auch in der Abhängigkeit der Elektrodenspannung vom Gasdruck lagern sich die Wirkungen der drei verschie-

[1] H. W. Müller, C. R. **86.** 1074. 1878. E. Goldstein, W. A. **12.** 260. 1881. Th. Homén, ibid. **38.** 172. 1889. A. Paalzow und F. Neesen, ibid. **56.** 287. 1895. Lord Kelvin, J. T. Bottomley und M. Maclean, Chem. News **74.** 175. 1896. P. G. Melani, N. C. (4) **5.** 329. 1897. J. Trowbridge u. Th. W. Richards, Ph. M. (5) **43.** 351. 1897. M. Pandolfi, N. C. **5.** 89. 1897. P. Ewers, W. A. **69.** 167. 1899. H. Ebert, W. A. **69.** 374. 1899.

denen Teile des Glimmstromes übereinander. Die allgemeinste Form der V, p-Kurve ist in Figur 191 gegeben. Hält man die Stromstärke konstant und erniedrigt den Gasdruck, ausgehend von großen Werten, so nimmt die Elektrodenspannung erst ab bis zu einem Minimum; in diesem Bereich des Gasdruckes ist nämlich der Kathodenfall konstant, die Spannungsdifferenzen der positiven Lichtsäule und des Zwischenraumes nehmen dagegen ab mit sinkendem Drucke. Wird dieser weiter erniedrigt, so nimmt die Elektrodenspannung wieder zu und zwar sehr rasch; es ist nämlich nunmehr der Kathodenfall abnormal geworden und nimmt stark zu, wenn der Gasdruck sinkt.

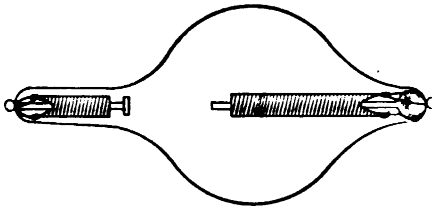


Figur 191.

Der Druck, für welchen die Elektrodenspannung ein Minimum hat, bei dem sie also wieder zu wachsen beginnt, ist Umkehrdruck genannt worden. Die Größe des Umkehrdruckes ist offenbar keine charakteristische Konstante für ein Gas. Sein Wert hängt ja auch ab von den Dimensionen der Stromröhre und der Kathode; er ist um so größer, je kleiner die Oberfläche der Kathode, je größer der Querschnitt und je kleiner die Länge der Stromröhre ist.

§ 77. **Abhängigkeit von dem Querschnitt und der Elektrodenoberfläche, Ventilröhren.**[1] — Unter sonst gleichen Umständen ist die Elektrodenspannung um so größer, je kleiner der Querschnitt einer Stromröhre ist. Bei gleicher Stromstärke ist ja der Spannungsabfall in der positiven Lichtsäule in engen Röhren größer als in weiten. Kapillarröhren beanspruchen darum zur Unterhaltung des Glimmstromes in ihnen eine große Elektrodenspannung.

Die Größe der Anodenfläche hat auf den Anodenfall nur einen geringen Einfluß, wohl aber diejenige der Kathodenoberfläche auf den Kathodenfall. Solange noch das negative Glimmlicht sich über die Kathode ausbreiten kann, ist der Kathodenfall normal und konstant; solange hat darum eine Änderung der Größe der Kathodenoberfläche keinen Einfluß auf die Größe der Elektrodenspannung. Sowie aber die Grundfläche des negativen Glimmlichtes nicht mehr wachsen kann, der Kathodenfall also abnormal ist, wächst die Elektrodenspannung, wenn man unter sonst konstanten Verhältnissen die Kathodenoberfläche verkleinert oder durch einen genäherten Isolator, beispielsweise durch die Glaswand an einem Teile der Oberfläche die Entstehung des negativen Glimmlichtes verhindert.



Figur 192.

In einem verdünnten Gase möge die eine Elektrode eine kleine Oberfläche, die andere eine große besitzen, die eine beispielsweise eine Platte, die andere eine Spitze sein. Oder es möge die eine nah von der Glaswand umgeben sein, während um die andere herum der Gasraum tief ist. Bei niedrigem Gasdruck kann dann das negative Glimmlicht von der einen als Kathode benützten Elektrode nur eine kleine Fläche bedecken, der Kathodenfall und damit auch die Elektrodenspannung ist dann groß und darum bei konstanter äußerer elektromotorischer Kraft die Stromstärke klein. Ist dagegen die andere Elektrode

[1] W. Hittorf, P. A. **136.** 198. 1869. Th. Homén, W. A. **38.** 172. 1889. P. Villard, C. R. **128.** 994. 1899. J. Stark, Ph. Z. **3.** 167. 1902. W. A. D. Rudge, Pr. Cambr. S. **12.** 155. 1903.

Kathode, so ist die Grundfläche des negativen Glimmlichtes groß, der Kathodenfall klein, die Stromstärke darum groß. Eine solche Röhre wirkt auf die elektrische Strömung wie ein Ventil, gestattet ihr nur in der einen Richtung in relativ großer Stärke zu fließen. Eine derartige Ventilröhre zeigt Figur 192; die Elektroden sind Blechzylinder auf Glasstäben, die eine (links) ist eng von einer Glasröhre umgeben, so daß sich an ihr das negative Glimmlicht nicht entwickeln kann; von der anderen (rechts) ist die Glaswand weit abgerückt. Einen Wechselstrom läßt eine Ventilröhre nur in der einen Richtung eine beträchtliche Stärke annehmen.

§ 78. **Abhängigkeit vom Elektrodenabstand.**[1] — Hält man bei einem bestimmten Gasdruck die Stromstärke konstant und variiert den Elektrodenabstand, indem man die Anode aus größerer Entfernung an die Kathode heranschiebt, so ändert sich die Elektrodenspannung in folgender Weise. Bei Verkürzung des Elektrodenabstandes verkürzt sich zunächst die positive Lichtsäule, während das negative Glimmlicht und der dunkle Zwischenraum unverändert bleiben; demgemäß nimmt hierbei die Elektrodenspannung um so viel ab, als Spannungsdifferenz mit der positiven Lichtsäule verschwindet. Ist schließlich die ganze positive Lichtsäule in der Anode verschwunden, so nimmt die Elektrodenspannung auch noch weiter ab, wenn die Anode gegen das Glimmlicht vordringt; die Abnahme ist aber kleiner, da der Spannungsabfall im dunklen Zwischenraume und in der negativen Glimmschicht kleiner ist als in der positiven Lichtsäule. Befindet sich die Anode schließlich im Anfang der negativen Glimmschicht, so besitzt die Elektrodenspannung den kleinsten Wert. Dringt dann die Anode in den dunklen Kathodenraum ein, so steigt die Elektrodenspannung wieder und zwar sehr rasch. Es verschwindet dann nämlich in ihrer Projektion auf die Kathode das negative Glimmlicht, dessen Grundfläche wird also kleiner und darum der Kathodenfall größer.

III. Spitzenstrom.

§ 79. **Natur des negativen Spitzenstromes.**[2] — Man kann eine selbstständige Strömung zwischen einer Elektrode von kleinem Krümmungsradius, beispielsweise einer Spitze, und einer ausgedehnten Elektrode, beispielsweise einer Platte, herstellen. Infolge des großen Spannungsabfalles an der Spitze stellt sich hier Ionisierung und Leuchten her. Beschränken sich beide Erscheinungen auf das Gas an der Spitze, so heißt die Strömung Spitzenstrom.

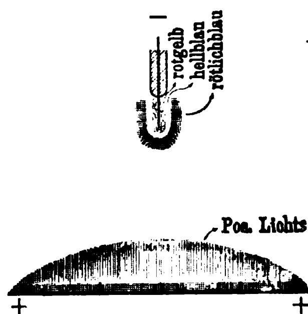
Einen negativen Spitzenstrom hat man, wenn die Spitze Kathode, die Platte Anode ist. Die Ionisierung an der Spitze ist in diesem Falle eine zweifache Grenzionisierung an der Kathode. In der leuchtenden Hülle an der negativen Spitze sind bei niedrigem Gasdruck die drei kathodischen Schichten der zweifachen Grenzionisierung zu unterscheiden (Figur 193). Unmittelbar an der Spitze liegt die erste gelblich leuchtende Kathodenschicht, auf sie folgt der Kathodendunkelraum, auf diesen die rotblaue negative Glimmschicht. Zwischen dieser und der Anode liegt der dunkle Zwischenraum. Bei hohem Gasdruck kann man in dem bläulich leuchtenden Punkte an der negativen Spitze jene drei Schichten nicht mehr voneinander unterscheiden, weil ihre Dicke zu klein geworden ist.

---

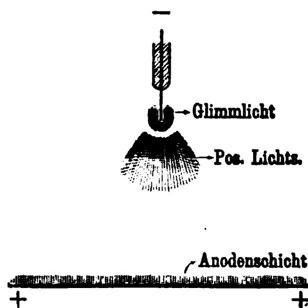
[1] W. HITTORF, P. A. **136.** 197. 1869; W. A. **21.** 95. 1884. O. LEHMANN, ibid. **11.** 693. 1880; **22.** 319. 1884; **56.** 304. 1895. E. WIEDEMANN, ibid. **20.** 767. 1883; **63.** 242. 1897. A. SCHUSTER, Pr. R. S. **37.** 317. 1884. J. J. THOMSON, Pr. Cambr. S. **5.** 391. 1886. TH. HOMÉN, W. A. **38.** 172. 1889. A. WEHNELT, ibid. **65.** 511. 534. 1898. M. TÖPLER, ibid. **66.** 672. 1898. J. STARK, Ph. Z. **4.** 535. 605. 715. 1903; **5.** 96. 1904. W. KAUFMANN, Ph. Z. **4.** 578. 653. 1903; **5.** 57. 1904. — [2] E. WARBURG, B. B. 1902. p. 1062. J. STARK, V. D. Ph. G. **6.** 113. 1904.

Der negative Spitzenstrom ist offenbar eine spezielle Form des Glimmstromes; er ist ein Glimmstrom mit sehr großem dunklen Zwischenraum und einer sehr wenig ausgebildeten positiven Lichtsäule. Bei größerer Stromstärke kann sich auf die Anode des negativen Spitzenstromes die Anodenschicht des Glimmstromes aufsetzen. Bei niedrigem Gasdruck bildet sich bei wachsender Stromstärke allmählich vor der Anode die positive Lichtsäule aus, wie beim gewöhnlichen Glimmstrom.

Bei höherem Gasdruck erscheint die positive Lichtsäule bei Vergrößerung der Stromstärke nicht an der Anode, sondern sie setzt sich unmittelbar auf den blau leuchtenden Punkt an der negativen Spitze auf und erweitert sich kegelförmig nach der Anode zu (Figur 194). Im dunklen Zwischenraum steigt ja der



Figur 193.



Figur 194.

Spannungsabfall mit wachsender Stromstärke und ist besonders groß in dem kleinen Stromquerschnitt in der Nähe der Spitze bei hohem Druck; dadurch gewinnen die aus der blauen Glimmschicht an der Spitze kommenden negativen Elektronionen allmählich hinreichende kinetische Energie, um im Gasinnern durch ihren Stoß ionisieren und so die positive Lichtsäule erzeugen zu können. Ein negativer Spitzenstrom, auf dessen Spitze sich eine derartige büschelförmige positive Lichtsäule gesetzt hat, heißt auch Büschelstrom. Dieser stellt demgemäß ebenfalls eine Spezialform des gewöhnlichen Glimmstromes dar. Es liegt bei ihm ein dunkler Zwischenraum zwischen der büschelförmigen positiven Lichtsäule und der Anode.

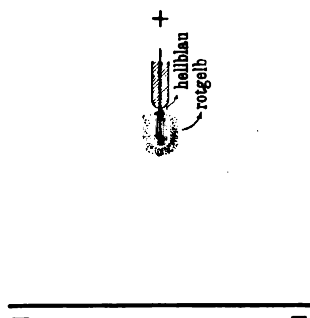
Im dunklen Zwischenraum des negativen Spitzen- und Büschelstromes bewegen sich überwiegend nur negative Ionen; in ihm besitzt also das Gas eine innere negative Ladung.

§ 80. **Natur des positiven Spitzenstromes.**[1] — Ist die Spitze Anode, die Platte Kathode, so kann bei günstigen Werten des Elektrodenabstandes, des Gasdruckes und der Stromstärke an der Spitze ebenfalls eine zweifache Grenzionisierung eintreten, aber nunmehr in der Weise, daß die positiven Ionen von der Anode in das Gasinnere getrieben werden und hier durch ihren Stoß ionisieren, dagegen die negativen Ionen an die Anode fliegen und an deren Oberfläche das Gas ebenfalls ionisieren. Bei niedrigem Gasdruck kann man an der positiven Spitze die zwei Ionisierungspartien nach ihrer Farbe unterscheiden (Figur 195). Unmittelbar an der Anodenoberfläche sitzt eine dünne hellblau leuchtende Schicht, die Ionisierungspartie der negativen Ionen; sie ist umgeben von einer rotgelben Hülle, der Ionisierungspartie der positiven Ionen; das ganze übrige Stromgebiet zwischen Spitze und kathodischer Platte ist vollkommen dunkel.

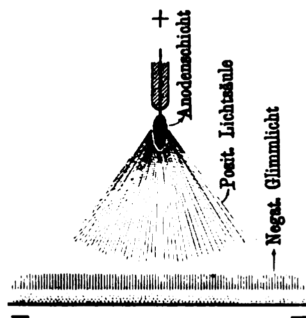
Diese selbständige Strömung mit der zweifachen Ionisierungspartie an der Anode ohne Licht im übrigen Stromgebiet heißt positiver Spitzenstrom. Damit

[1] J. STARK, V. Ph. G. 6. 112. 1904.

man diese Stromform habe, genügt es im allgemeinen nicht, als Anode eine Spitze, als Kathode eine Platte zu verwenden; man muß sich durch die Beobachtung vergewissern, ob das ganze Stromgebiet dunkel ist, ob vor allem nicht an der Kathode zweifache Grenzionisierung oder im Gasinnern sekundäre Ioni-



Figur 195.

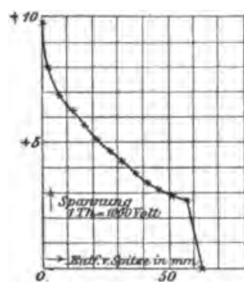


Figur 196.

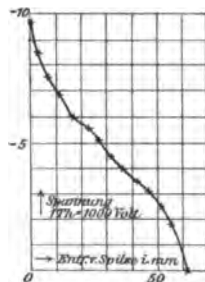
sierung stattfindet. Der positive Spitzenstrom verwandelt sich nämlich leicht in den weniger Elektrodenspannung beanspruchenden stärkeren Glimmstrom (§ 59). Ist dies der Fall, so setzt sich auf die positive Spitze eine büschelförmige positive Lichtsäule, und an der Kathode erscheint das negative Glimmlicht (Figur 196); man erhält wieder einen Büschelstrom.

Im dunklen Zwischenraum des positiven Spitzenstromes sind die positiven Ionen in überwiegender Zahl vorhanden.

§ 81. **Spannungsabfall im Spitzenstrom.**[1] — Den räumlichen Verlauf des Spannungsabfalles in einem positiven bezw. negativen Spitzenstrom zeigen die



Figur 197.



Figur 198.

Figuren 197 und 198 (nach WARBURG). Er ist infolge des kleinen Querschnittes in der Nähe der Spitze sehr groß. Im dunklen Zwischenraum nimmt das Spannungsgefälle zu mit wachsender Stromstärke und steigendem Gasdruck. Dies zeigt die nachstehende Tabelle (nach STARK), sie gibt die Spannungsdifferenz im dunklen Zwischenraum in Luft zwischen zwei 2,5 cm voneinander entfernten Sonden.

In verschiedenen Gasen ist das Spannungsgefälle im dunklen Zwischenraum des Spitzenstromes unter sonst gleichen Umständen verschieden groß, so in Luft größer als in Stickstoff.

---

[1] E. WARBURG, A. Ph. **2.** 295. 1900. O. LEHMANN, ibid. **6.** 661. 1901. J. STARK, V. Ph. G. **6.** 118. 1904.

Positiver Spitzenstrom				Negativer Spitzenstrom	
p = 8,1 mm		p = 4,2 mm		p = 23 mm	
Stromstärke Mikroamp.	Spannungsabfall Volt	Stromstärke Mikroamp.	Spannungsabfall Volt	Stromstärke Mikroamp.	Spannungsabfall Volt
2,4	335	4,6	320	7,1	174
2,9	360	5,2	350	10,2	184
3,4	390	5,7	380	16,2	195
4,0	430	6,4	420	21,1	209
4,5	465	7,0	440	33,1	236
5,3	500	7,6	495	44,9	257
5,9	545	—	—	66,8	278
6,3	585	—	—	—	—

§ 82. **Kathoden- und Anodenfall des negativen bezw. positiven Spitzenstromes.**[1] — Nach den Darlegungen in § 19 liegt an der Kathode bei zweifacher Grenzionisierung auf der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen deren Ionisierungsspannung gegen das Kathodenmetall, der normale Kathodenfall (§ 74); an der Anode liegt bei zweifacher Grenzionisierung auf der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen deren Ionisierungsspannung gegen das Gasinnere, der normale Anodenfall bei zweifacher Grenzionisierung an der Anode. Als Kathodenfall des negativen Spitzenstromes sei definiert die Spannungsdifferenz zwischen negativer Glimmschicht und Kathode wie beim gewöhnlichen Glimmstrom, als Anodenfall des positiven Spitzenstromes die Spannungsdifferenz zwischen der rotgelben zweiten Anodenschicht und der Anode.

Man kann den Anoden- und Kathodenfall des Spitzenstromes bei höherem Gasdruck nicht direkt in der Weise bestimmen, daß man der Spitze eine Sonde nähert und die Spannungsdifferenz zwischen dieser und jener mißt. Denn man müßte die Sonde so weit heranrücken, daß dadurch die Strömung an der Spitze gestört würde.

Mißt man bei größerem Abstand der Sonde die Spannungsdifferenz zwischen dieser und der Spitze, so geht in sie ein Teil der Spannung des dunklen Zwischenraumes ein. Mit sinkendem Gasdruck wächst indes die Dicke der zweifachen Ionisierungspartie; dieser zweite unerwünschte Teil der gemessenen Spannungsdifferenz wird kleiner und schließlich bleibt bei weiter sinkendem Druck die Spannungsdifferenz auf einem bestimmten Werte stehen; dieser ist dann der gesuchte Anoden- bezw. Kathodenfall des Spitzenstromes. Wie nach § 79 zu erwarten ist, erhält man auf diese Weise als normalen Kathodenfall für den negativen Spitzenstrom den gleichen Wert wie für den Glimmstrom. Als Anodenfall des positiven Spitzenstromes erhält man einen größeren Wert; er beträgt für Luft 440 Volt, der normale Kathodenfall in Luft gegen Platin ist 340 Volt.

§ 83. **Minimalspannung des Spitzenstromes.**[2] — Als selbständige Strömung besitzt der Spitzenstrom eine Minimalspannung; wenn er nicht erlöschen soll, darf seine Elektrodenspannung nicht unter einen bestimmten Wert, die Minimalspannung (Minimumpotential), sinken. Diese wird in folgender Weise bestimmt. Man stellt zwischen einer positiv oder negativ geladenen Spitze und einer über ein empfindliches Galvanometer abgeleiteten Platte erst einen Spitzenstrom her;

[1] E. Warburg, A. Ph. **2.** 295. 1900. J. Stark, ibid. **7.** 930. 1902; V. Ph. G. **6.** 115. 1904. — [2] K. W. Röntgen, Gött. Nachr. 1878. p. 396. J. Precht, W. A. **49.** 150. 1893. E. Warburg, ibid. **67.** 7. 1899; A. Ph. **2.** 295. 1900; B. B. 1902. p. 1062. H. Sieveking, A. Ph. **1.** 299. 1900. F. Tamm, ibid. **6.** 259. 1901. J. Stark, ibid. **7.** 925. 1902; **8.** 834. 1902.

dann erniedrigt man langsam die Spitzenspannung und beobachtet die gleichzeitige Abnahme der Stromstärke. In dem Moment, in welchem diese plötzlich Null wird, in welchem darum das Glimmen an der Spitze erlöscht, liest man die Spitzenspannung ab. Diese ist dann die gesuchte Minimalspannung. Die zur Einleitung des Spitzenstromes notwendige Spannung (Anfangsspannung) ist immer, unter Umständen um 1000 Volt größer als die Minimalspannung (vgl. Selbstentladung).

Die Minimalspannung (M_n) des negativen Spitzenstromes ist unter sonst gleichen Umständen kleiner als diejenige (M_p) des positiven Spitzenstromes. Das Verhältnis M_p/M_n ist vom Gasdruck unabhängig. Wohl aber ist die positive und die negative Minimalspannung einzeln für sich genommen eine Funktion des Gasdruckes; es nimmt die Minimalspannung des Spitzenstromes mit sinkendem Gasdruck ab.

Die Minimalspannung des Spitzenstromes hängt weiter ab von den Dimensionen der Spitze; je schärfer diese ist, desto kleiner ist unter sonst gleichen Umständen die Minimalspannung. Sie hängt ferner ab von der Form und den Dimensionen der zweiten Elektrode und von elektrischen Ladungen und der Lage benachbarter Körper. Sie wächst auch mit dem Elektrodenabstand.

Erhöht man bei konstantem Gasdruck die mittlere Temperatur des Gases an der Spitze, so sinkt die Minimalspannung des Spitzenstromes, da für die schnellen ionisierenden Ionen an der Spitze eine Erniedrigung der Gasdichte durch Temperaturerhöhung gleichbedeutend ist mit einer Druckerniedrigung bei konstanter Temperatur (vgl. § 15). Nun bringt der Spitzenstrom selbst an seiner Spitze eine Temperaturerhöhung des Gases hervor. Seine Minimalspannung ist darum für große Stromstärken kleiner als für kleine Stromstärken; diese Wirkung tritt besonders deutlich bei tiefen Temperaturen hervor.

In verschiedenen Gasen ist unter sonst gleichen Umständen die Minimalspannung des Spitzenstromes verschieden groß. Sie hängt nämlich ab von der Ionisierungsspannung und der mittleren freien Weglänge der positiven Ionen an der Spitze (vgl. Selbstentladung); diese aber sind von Gas zu Gas verschieden.

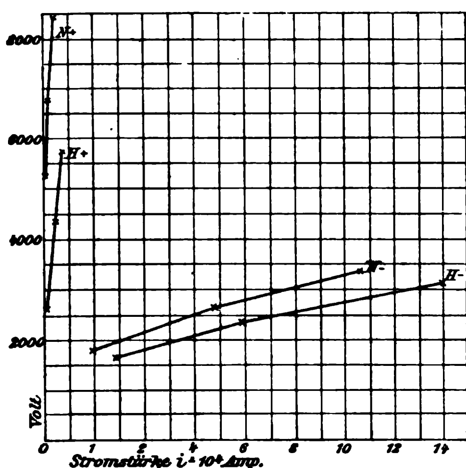
§ 84. **Elektrodenspannung und Stromstärke.**[1] — Nimmt beim Spitzenstrom die Elektrodenspannung zu, so wächst auch die Stromstärke. Bezeichnet i die Stromstärke, V die Elektrodenspannung, M die Minimalspannung, k eine Konstante, so gilt nach WARBURG für den positiven bezw. negativen Spitzenstrom:

$$i_p = k_p \cdot V \cdot (V - M_p) \quad \text{bezw.} \quad i_n = k_n \cdot V \cdot (V - M_n) \quad .$$

Nun ist $M_n < M_p$. Außerdem ist $k_n > k_p$; diese Konstanten hängen nämlich einmal ab von den Dimensionen der Spitze und Platte, sodann von der spez. Geschwindigkeit der Ionen. k entspricht dem OHMschen Leitvermögen des durchströmten Gases unter den gegebenen Umständen. Nun ist in der Regel die Geschwindigkeit der negativen Ionen größer als diejenige der positiven und darum auch k_n größer als k_p.

[1] K. W. RÖNTGEN, Gött. Nachr. 1878. p. 396. K. WESENDONCK, W. A. **30.** 1. 1887; **39.** 577. 1890; **60.** 208. 1897; Naturw. R. **10.** 401. 1895; Ph. Z. **3.** 45. 1901; **3.** 462. 1902; **4.** 465. 580. 1903. A. P. CHATTOCK, Ph. M. (5) **32.** 285. 1891; **48.** 404. 416. 1899. A. v. OBERMAYER, W. B. **93.** 940. 1886; **100.** 127. 1891. J. PRECHT, W. A. **49.** 150. 1893. W. H. HARVEY u. F. HIRD, Ph. M. (5) **36.** 36. 1893. HAGENBACH-BISCHOFF, W. A. **63.** 1. 1897. SV. ARRHENIUS, ibid. **63.** 303. 1897. †E. WARBURG, ibid. **67.** 7. 1899; A. Ph. **2.** 295. 1900; B. B. 1902. p. 1062. †H. SIEVEKING, A. Ph. **1.** 299. 1900. M. TÖPLER, ibid. **2.** 604. 1900. †F. TAMM, ibid. **6.** 259. 1901. O. LEHMANN, ibid. **6.** 661. 1901. F. HIMSTEDT, W. A. **52.** 473. 1894; **68.** 294. 1899. A. PFLÜGER, ibid. **60.** 768. 1897. E. KNOBLAUCH, A. Ph. **6.** 353. 1901. A. MÖHLMANN, ibid. **8.** 768. 1902. K. PRZIBRAM, Ph. M. **6.** 176. 1903; Ph. Z. **4.** 581. 842. 1903. N. R. CAMPBELL, Ph. M. **6.** 618. 1903.

Bei gleicher Elektrodenspannung V ist aus den vorstehenden zwei Gründen der positive Spitzenstrom in der Regel kleiner als der negative. Mit wachsender Stromstärke nimmt die Elektrodenspannung des positiven Spitzenstromes rascher zu als diejenige des negativen, weil $k_n > k_p$ ist. Dies zeigt die Figur 199 (nach WARBURG); N_+ bedeutet positiven, N_- negativen Spitzenstrom in reinem Stickstoff; H_+ und H_- beziehen sich auf Wasserstoff.



Figur 199.

Wie oben § 83 dargelegt wurde, haben wir die Minimalspannung M als Funktion der Stromstärke i zu betrachten. Nun ändert sich aber M nur wenig mit i; man erhält darum eine hinreichend genaue Darstellung der Beobachtungen, wenn man in das Gesetz des Spitzenstromes einen Mittelwert für M einführt, nämlich das Mittel aus seinem Wert M_g bei kleiner und demjenigen M_k bei großer Stromstärke. Man erhält dann:

$$i_p = k_p \cdot V \cdot \left(V - \frac{M_{gp} + M_{kp}}{2}\right) \quad \text{bezw.} \quad i_n = k_n \cdot V \cdot \left(V - \frac{M_{gn} + M_{kn}}{2}\right) .$$

Bei konstanter Spitzenspannung nimmt die Stärke des positiven wie des negativen Spitzenstromes zu, wenn der Gasdruck sinkt. In der Formel $i = k \cdot V \cdot (V - M)$ ist nämlich sowohl k wie M eine Funktion des Druckes. M nimmt ab, wenn der Druck kleiner wird. k nimmt dagegen mit sinkendem Drucke zu; es enthält ja die spez. Ionengeschwindigkeiten, diese aber wachsen mit abnehmendem Druck.

§ 85. **Elektrodenspannung des Büschelstromes.**[1] — Der Büschelstrom ist ein Glimmstrom, mag seine kegelförmige positive Lichtsäule auf einer negativen oder positiven Spitze aufsitzen. In ihm überwiegt in dem Anteil an der Strombahn der dunkle Zwischenräum wie bei dem Spitzenstrom. Darum zeigt seine Elektrodenspannung ein ähnliches Verhalten wie diejenige des Spitzenstromes.

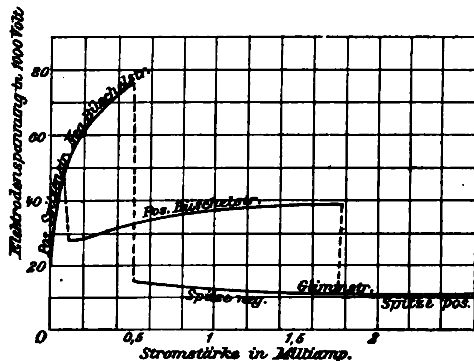
Die Elektrodenspannung des positiven wie des negativen Spitzenstromes nimmt zu mit wachsender Stromstärke; sie wird ferner größer, wenn der Elektrodenabstand zunimmt.

§ 86. **Verwandlung von Spitzen- in Büschel- und Glimmstrom.**[2] — Zwischen einer spitzen Kathode und einer ausgedehnten Plattenanode soll ein negativer Spitzenstrom übergehen; der Elektrodenabstand, der Gasdruck und die elektromotorische Kraft seien konstant; geändert werde der äußere Widerstand. Nimmt dieser ab, so wird der Spitzenstrom stärker; infolgedessen wächst in dem dunklen Zwischenraume unmittelbar an der Spitze der Spannungsabfall und wird hier schließlich so groß, daß auf eine kurze Strecke in einem engen Kanal Innenionisierung eintritt. Der negative Spitzenstrom hat sich dann in einen Büschel-

[1] M. TÖPLER, A. Ph. **2.** 580. 1900; **7.** 477. 1902. — [2] J. ELSTER u. H. GEITEL, W. A. **69.** 673. 1899. A. RIGHI, N. C. **10.** 112. 1899. W. KAUFMANN, A. Ph. **2.** 158. 1900. † M. TÖPLER, W. A. **66.** 660. 1898; A. Ph. **2.** 560. 1900; **6.** 477. 1902. J. STARK, V. Ph. G. **6.** 114. 1904.

strom verwandelt; je weniger scharf die Spitze ist, desto größer ist die Änderung der Stromstärke und Elektrodenspannung bei jener Verwandlung.

Der negative Büschelstrom kann sich seinerseits wieder in einen Glimmstrom gewöhnlicher Art verwandeln, indem sich unter unstetiger Änderung des Stromquerschnittes und Kraftlinienverlaufes auf seine Anode eine positive Lichtsäule setzt. Der negative Spitzenstrom kann auch direkt ohne Vermittelung des Büschelstromes in einen gewöhnlichen Glimmstrom übergehen. Dies ist sogar in der Regel der Fall. Es findet dies nämlich immer dann statt, wenn das Stromgefäß den negativen Spitzenstrom zwingt, einen kleinen Querschnitt anzunehmen. Dann findet schon im Spitzenstrom an der Anode einfache Grenzionisierung statt und aus dieser kann darum leicht die positive Lichtsäule unter dem Zwange des kleinen Stromquerschnittes herauswachsen.



Figur 200.

Die Verwandlung des positiven Spitzenstromes in Büschelstrom erfolgt in ähnlicher Weise wie diejenige des negativen Spitzenstromes. Die Verwandlung in Glimmstrom kann direkt oder unter Vermittelung des Büschelstromes erfolgen. In beiden Fällen findet der Übergang in den Glimmstrom unstetig statt; es verschwindet nämlich die zweifache Grenzionisierung an der Anode und wird ersetzt durch die weniger Spannung beanspruchende einfache Grenzionisierung; gleichzeitig erscheint an der Kathode der Kathodenfall des Glimmstromes.

Die vorstehende Figur 200 (nach M. TÖPLER) zeigt die V, i-Kurven, die man für verschiedene Stromarten erhält, wenn man bei konstantem Abstand zwischen einer Spitze und einer Platte bei atmosphärischem Druck in Luft langsam die Stromstärke erhöht.

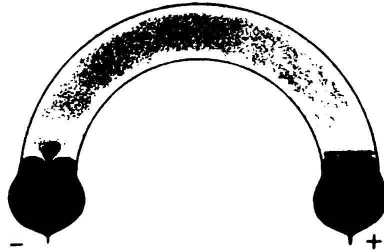
IV. Lichtbogen.[1]

§ 87. **Teile und Ionen des Lichtbogens.**[2] — Im Vakuum zeigt der Lichtbogen, besonders deutlich der Quecksilberlichtbogen (Figur 201, Figur 202 [Quecksilberlampe nach HEWITT]) folgende Teile. Auf der Kathode sitzt ein Lichtbüschel, das in seiner Wurzel dünn ist, aber nach oben sich rasch erweitert, das kathodische Lichtbüschel. Hierauf folgt ein weniger intensiv

[1] Verschiedenartige Literatur: H. DAVY, Ph. Tr. **2.** 487. 1821. L. DE LA RIVE, P. A. **54.** 56. 1841; **60.** 385. 1843; **76.** 270. 1849. T. DU MONCEL, C. R. **40.** 313. 1855. SINSTEDEN, 1855. LE ROUX, C. R. **66.** 42. 1868. MÜLLER, A. Ch. Pharm. **158.** 135. 1871. O. LEHMANN, W. A. **11.** 700. 1880; **55.** 366. 1895. H. LUGGIN, W. B. **98.** 1192. 1889. S. P. THOMPSON, Z. Elch. **2.** 573. 1896. H. GÖRGES, E. Z. **18.** 214. 1897. H. AYRTON, Pr. R. S. **68.** 410. 1901. — Zischende Lichtbogen: NIAUDET; CROSS u. SHEPARD, L. E. **3.** 287. 1886. H. LUGGIN, El. **26.** 565. T. SPENCER, Electrical Rev. **33.** 496. CRAVATH, Electrical World **19.** 195. ANDREWS, Journ. Soc. Telegr. Engin. **9.** 201. O. LEHMANN, W. A. **55.** 367. 1895. S. P. THOMPSON, Z. Elch. **2.** 549. 1896. H. AYRTON, Pr. R. S. **68.** 410. 1901. — Quecksilberlichtbogen: WAY, DINGLERS Journ. **157.** 399. 1860. RAPIEFF, 1879. RIZET, 1879. LANGHANS, 1887. L. ARONS, W. A. **58.** 73. 1896. A. PÉROT und C. HEWITT, 1901. M. v. RECKLINGHAUSEN, E. Z. 1903. Heft 23. J. STARK und M. REICH, Ph. Z. **4.** 321. 1903. †J. STARK, V. D. Ph. G. **5.** 87. 1903; Ph. Z. **4.** 440. 1903; A. Ph. **12.** 673. 1903. L. CASSUTO, Ph. Z. **5.** 263. 1904. — Monographien: H. AYRTON, The electric arc. London 1903. 449 Seiten. B. MONASCH, Der elektrische Lichtbogen bei Gleichstrom und Wechselstrom. Berlin 1903. 288 Seiten. — [2] O. LEHMANN, W. A. **11.** 700. 1880. P. LENARD, A. Ph. **11.** 636. 1903. J. STARK, ibid. **12.** 673. 1903.

leuchtender Raum, der dunkle Zwischenraum. Hierauf folgt bis zur Anode die positive Lichtsäule, die geschichtet sein kann, aber zumeist ungeschichtet ist. Die Anode selbst ist bedeckt mit einer intensiver leuchtenden Schicht, der Anodenschicht.

Bei höherem Gasdruck treten diese Teile des Lichtbogens nicht mehr deutlich auseinander; das Aussehen des Lichtbogens wird dann durch die Dampfentwickelung (§ 89) aus den Elektroden bestimmt. Auf der Anode und auf der Kathode sitzen leuchtende Büschel (Figur 203, links ruhiger, rechts zischender Lichtbogen), nach der Mitte der Strombahn vordringend; das anodische Büschel ist in der Regel größer als das kathodische. Der aus

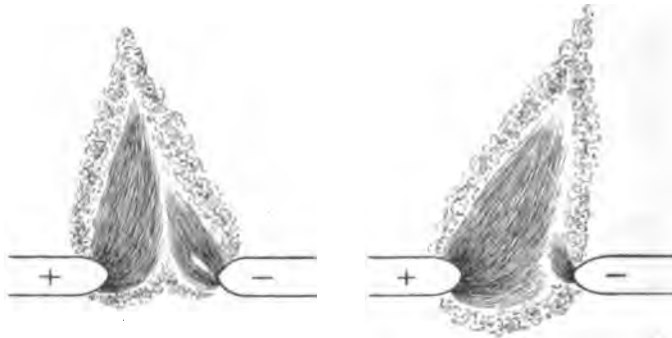


Figur 201.



Figur 202.

den zwei Lichtbüscheln bestehende intensiv leuchtende Kern des Lichtbogens ist umgeben von einer rotgelben Hülle, der sogenannten Aureole. Diese ist lediglich



Figur 203.

eine sekundäre Erscheinung und wird wahrscheinlich durch chemische Prozesse in dem Gemisch aus umgebendem Gas und Lichtbogendampf veranlaßt; in ihr verlaufen nur sehr wenige Stromlinien; die zwei zentralen Lichtbüschel stellen die Strombahn dar.

Der Querschnitt der positiven Lichtsäule ist in freier Luft nahezu proportinal der Stromstärke. Die anodische Strombasis ist in der Regel viele Male größer als die kathodische. Dieselbe beträgt selbst bei 5 Ampère Stromstärke nur einige mm^2, sie wächst mit zunehmender Stromstärke.

Die Stromleitung im Lichtbogen wird durch positive und negative Ionen vermittelt. Die positiven Ionen mögen Atom- oder Molionen sein, die negativen sind überwiegend Elektronionen, da die hohe Temperatur die Bildung von negativen Molionen, also die Anlagerung von neutraler Masse an negative Elektronen erschwert.

Der Lichtbogen ist eine selbständige Strömung, er existiert unabhängig von sekundärer Ionisierung dank seiner eigenen elektrischen Arbeitsleistung. Er schafft sich also seine Ionen selbst. Im Innern des Lichtbogens, in seiner positiven Lichtsäule und in der Anodenschicht, findet Ionisierung durch den Stoß negativer Elektronionen statt. Hierin stimmen Lichtbogen und Glimmstrom überein. Der Unterschied zwischen beiden liegt an der Kathode.

§ 88. **Existenzbedingung des Lichtbogens.**[1] — Die negativen Etektronionen, welche im Innern der Strombahn durch ihren Stoß ionisieren, erhält der Glimmstrom in der ersten Kathodenschicht aus dem Gase durch den Stoß positiver Ionen geliefert. Der normale Kathodenfall des Glimmstromes stellt die Ionisierungsspannung der positiven Ionen dar. Der Kathodenfall des Lichtbogens ist um eine Zehnerpotenz kleiner, er gibt den positiven Ionen ebenfalls große Energie, indem sie ihn wie dort frei durchlaufen. Während sie aber dort auf das Gas wirken, geben sie hier ihre Energie an die Kathodenoberfläche ab; dadurch bringen sie diese auf eine so hohe Temperatur, daß eine intensive Ausstrahlung negativer Elektronionen (§ 40) eintritt. Hohe Temperatur und infolgedessen intensive Ausstrahlung negativer Elektronionen ist die Existenzbedingung des Lichtbogens. Gleichzeitig muß allerdings auch die Bildung positiver Ionen vor der Kathode im Dampfraum durch den ionisierenden Stoß negativer Ionen erfolgen. Ob dies noch in dem kathodischen Lichtbüschel oder erst in der positiven Lichtsäule geschieht, ist noch nicht festgestellt.

In allen bis jetzt beobachteten Fällen zeigte die kathodische Strombasis des Lichtbogens Weißglut. Eine rotierende Elektrode von großer Wärmekapazität vermag als Lichtbogenelektrode keine hohe Temperatur anzunehmen; zwischen ihr und einer erhitzbaren feststehenden Elektrode ist wohl ein Lichtbogen möglich, wenn die rotierende, also kalte Elektrode Anode, aber nicht, wenn sie Kathode ist. In der Oberfläche einer elektrolytischen Flüssigkeit vermag sich keine hohe Temperatur herzustellen; benützt man als Elektroden des Lichtbogens eine Oberfläche von Zinksulfatlösung und einen darüber stehenden Kohlenstift, so ist kein Lichtbogen möglich, wenn die Zinksulfatlösung Kathode, wohl aber, wenn sie Anode ist. Diese Erscheinung erklärt, warum der elektrolytische Unterbrecher nur unipolar gut arbeitet, nämlich nur, wenn der Platinstift Anode ist.

§ 89. **Erwärmung im Lichtbogen, Verdampfung der Elektroden.**[2] — Im Lichtbogen ist im allgemeinen an verschiedenen Punkten der Strombahn die Temperatur verschieden groß; am größten ist sie in der Achse, von da fällt sie nach außen gegen den Mantel zu ab. Die Temperatur der Elektroden ist im Gleichstromlichtbogen ebenfalls verschieden groß, die Anode wird in der Regel stärker erhitzt als in der Kathode; dies ist besonders bei Kohlenelektroden der

---

[1] †J. Stark, A. Ph. **12.** 673. 1903; Ph. Z. **5.** 81. 1904. J. J. Thomson, Conduction of el. through gas. 1903. p. 416. W. Mitkevitch, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1903. †J. Stark u. L. Cassuto, Ph. Z. **5.** 264. 1903. — [2] J. G. Children, Ph. Tr. **2.** 369. 1815. R. Hare, Sill. Journ. **3.** 105. 1821. Silliman, Sill. Journ. **5.** 108. 1822. J. P. Gassiot, P. A. **46.** 330. 1838. W. R. Grove, Ph. M. **16.** 478. 1840. Ch. V. Walker, P. A. **55.** 62. 1842. L. de la Rive, ibid. **60.** 385. 1843; **76.** 270. 1849. var Breda, ibid. **70.** 326. 1846. N. Tyrtov, ibid. **70.** 85. 1846. C. Despretz, C. R. **28.** 755; **29.** 48. 545. 709. 1849; **30.** 367. 1850; **37.** 369. 1853. F. M. Moigno, P. A. **81.** 318. 1850. C. Matteucci, C. R. **30.** 201. 1850. V. S. M. van der Willigen, P. A. **93.** 292. 1854. E. Becquerel, A. Ch. Ph. (3) **68.** 139. 1863. H. Herwig, P. A. **149.** 521. 1873. F. Rosetti, Bbl. **3.** 821. 1879. J. Dewar, Pr. R. S. **30.** 85. 1880. Andrews, Bbl. **4.** 682. 1880. J. Violle, C. R. **115.** 1273. 1892; **117.** 33. 1893; **119.** 949. 1894. W. E. Wilson u. A. Gray, Pr. R. S. **58.** 24. 1895. W. E. Wilson, Pr. R. S. **58.** 174. 1895. L. Arons, W. A. **58.** 83. 1896. S. P. Thompson, Z. Elch. **2.** 593. 1896. W. E. Wilson und G. F. Fitzgerald, Pr. R. S. **60.** 377. 1897. †O. Lummer und E. Pringsheim, V. D. Ph. G. **1.** 23. 1899; **2.** 163. 1900; **3.** 36. 1901. W. Nernst, E. Z. **22.** 256. 1901. C. Fery, C. R. **134.** 1201. 1902. J. Stark u. M. Reich, Ph. Z. **4.** 321. 1903. J. Stark, ibid. **4.** 440. 1903; A. Ph. **12.** 677. 1903.

Fall. Die Glut der Anode ist einmal intensiver als diejenige der Kathode, sodann erstreckt sie sich auf eine größere Fläche. Diese Verschiedenheit in der Erwärmung der Elektroden des Lichtbogens erklärt sich zunächst daraus, daß an der Anode der Spannungsabfall größer ist als an der Kathode (vgl. § 91); daneben mögen aber auch noch innere elektromotorische Kräfte in der Grenzfläche der Elektrode und des Dampfraumes die Wärmeentwickelung modifizieren.

Die Temperatur der Kohlenanode des Lichtbogens beträgt nach spektralphotometrischen Messungen 3000—4200°; über den letzteren Wert kann bei atmosphärischem Druck die Temperatur der Kohlenanode nicht gesteigert werden; denn er stellt die Verdampfungstemperatur der Kohle dar; eine weitere Wärmezufuhr durch Verstärkung des elektrischen Stromes vermehrt lediglich die Verdampfung und die Ausdehnung der glühenden Fläche.

Wie die Anode, so sendet auch die Kathode des Lichtbogens Dämpfe aus. Doch ist im Kohlenlichtbogen die Verdampfung der Anode stärker als diejenige der Kathode. Jene nimmt darum schneller an Gewicht und Länge ab als diese; ja es kann bei großer Stromstärke der Fall eintreten, daß ein Teil der von der Anode ausgesandten Kohlendämpfe an der kälteren Kathode sich wieder kondensiert und auf diese pilzartig sich aufsetzt.

Infolge der hohen Temperatur in der anodischen und in der kathodischen Strombasis und der dadurch bewirkten intensiven Verdampfung, ist hier immer ein höherer Druck vorhanden als in der Umgebung. Dieser Überdruck[1] in der kathodischen und anodischen Strombasis treibt den aus den Elektroden entwickelten Dampf strahlenartig in das Innere der Strombahn und erzeugt so das anodische und kathodische Lichtbüschel. Man kann diesen Überdruck auf folgende Art, beispielsweise bei Kohlenelektroden nachweisen. Man bohrt in die zylindrischen Kohlenstäbe axiale Kanäle und führt diese zu empfindlichen Manometern; ist die Kanalöffnung von der anodischen oder kathodischen Strombasis eines Lichtbogens umgeben, so zeigen die Manometer einen Überdruck an und zwar an der Anode einen größeren als an der Kathode. Ist eine Elektrode des Lichtbogens flüssig und die kathodische oder anodische Strombasis nur auf einen kleinen Teil iherer Oberfläche beschränkt, so schlägt die Wurzel des kathodischen oder anodischen Dampfbüschels eine kleine Vertiefung in die flüssige Oberfläche vgl. Figur 201).

Bei der Quecksilberlampe von Hewitt wird der Dampfdruck, den die Verdampfung der Elektroden stetig erhöhen würde durch Anbringung eines Kondensationsgefäßes auf einem niedrigen Wert gehalten. In dieses strömt der Dampf aus dem Inneren der heißen Strombahn strahlartig.

§ 90. **Spannungsgefälle in der Lichtbogensäule.**[2] — Die positive Säule des Lichtbogens folgt den gleichen Gesetzen wie diejenige des Glimmstromes. Ist sie ungeschichtet, so ist in ihr das Spannungsgefälle räumlich konstant. Es wächst mit steigendem Druck und nimmt langsam ab mit wachsender Stromstärke.

Wie beim Glimmstrom, so hängt auch hier das Spannungsgefälle in der positiven Lichtsäule ab von der Art des Dampfes oder Gases in ihr. Insofern die Elektroden des Lichtbogens in das Innere der Strombahn Dampf senden, hängt es ab von dem Elektrodenmaterial; tränkt man beispielsweise Kohlepole mit Alkalisalzen, so ergibt sich ein kleineres Spannungsgefälle als mit reiner Kohle.

---

[1] J. Dewar, Chem. News **45.** 37. 1882. C. D. Child, Ph. R. **10.** 151. 1900. J. Stark u. M. Reich, Ph. Z. **4.** 321. 1903. J. Stark, ibid. **4.** 440. 1903. W. Mitkewitch, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1903. p. 507. J. Stark u. L. Cassuto, Ph. Z. **5.** 264. 1904. — [2] E. Lecher, W. B. **95.** 992. 1887. S. P. Thompson, El. Rev. **37.** 572. 1895. H. Ayrton, El. **41.** 720. 1898. J. Stark u. L. Cassuto, Ph. Z. **5.** 264. 1904. L. Cassuto, ibid. **5.** 263. 1904.

Es hängt auch ab von der Intensität der Verdampfung der Elektroden; Im Inneren des Lichtbogens hat man nämlich, wenn er nicht im Vakuum brennt, ein Gemisch von Elektrodendampf und umgebendem Gas. Ist dieses metalloidal, so ist in ihm das Spannungsgefälle größer als im Metalldampf aus den Elektroden; das Gefälle in dem Gemisch aus den beiden ist darum um so größer, je kleiner der Anteil des Metalldampfes, je schwächer also die Verdampfung der Elektroden ist. Hieraus erklärt sich, warum bei kleiner Stromstärke, also schwacher Verdampfung das Spannungsgefälle sehr rasch zunimmt mit sinkender Stromstärke. Durch Abkühlung der Anode wird es ebenfalls aus dem gleichen Grunde erhöht. Im Lichtbogen zwischen Kohle oder Platin und Quecksilber ist es kleiner, wenn dieses die stärker verdampfende Anode, als wenn es Kathode ist; aus diesem Grunde hängt die Intensität des Funkens beim Quecksilberunterbrecher von der Stromrichtung ab.

§ 91. **Kathoden- und Anodenfall, Minimalspannung.**[1] — Unmittelbar an den Elektroden des Lichtbogens ist der Spannungsabfall größer als in der Lichtsäule. Zwischen der Anode und einem ihr benachbarten Punkt in der Lichtsäule ist eine Spannungsdifferenz vorhanden, der Anodenfall; ebenso besteht an der Kathode eine solche Spannungsdifferenz, der Kathodenfall.

Der Anodenfall A des Lichtbogens ändert sich etwas mit der Stromstärke i, der Bogenlänge l und dem Querschnitt q. Seine Abhängigkeit kann bei Kohle durch die Formel (nach AYRTON) dargestellt werden:

$$A = 31{,}28 + \frac{q + 3{,}1\, l}{i} \quad .$$

Für den Kathodenfall K des Lichtbogens aus Kohle gilt:

$$K = 7{,}6 + \frac{13{,}6}{i} \quad .$$

An verschiedenen Elektrodenmetallen ist der Anoden- und Kathodenfall des Lichtbogens verschieden groß wie die nachstehende Tabelle (nach CHILD) zeigt:

Metall	Anodenfall	Kathodenfall
Zink	12	14
Eisen	13	15
Kupfer	11	14
Kohle	23	9

An der Quecksilberkathode beträgt der Spannungsabfall etwa 5,4, an der Anode 7,4 Volt (nach ARONS).

Der Anodenfall ändert sich etwas mit dem Gasdruck. Er ist ferner größer, wenn die Anode erhitzt, kleiner, wenn sie abgekühlt wird.

Der Kathodenfall ist dadurch bedingt, daß die positiven Ionen an der Kathode ein Minimum von Spannungsdifferenz frei durchlaufen müssen, um die Kathode auf eine hohe Temperatur zu bringen und so der Existenzbedingung des Lichtbogens zu genügen.

Die Ausstrahlung negativer Elektrizität an der Kathode infolge der hohen Temperatur wirkt hier als innere elektromotorische Kraft (§ 36) in dem gleichen Sinne wie der elektrische Spannungsabfall. Ist die Anode hoch temperiert, so tritt

[1] H. LUGGIN, W. B. **96.** 759. 1887; EXN. Rep. **24.** 446. 1888; W. B. **98.** 1192. 1889. E. LECHER, ibid. **95.** 992. 1887. S. P. THOMPSON, L. E. **45.** 590. 1892. L. DUNCAN, A. J. ROWLAND und R. J. TODD, El. **31.** 360. 1895. L. ARONS, W. A. **58,** 73. 1896. H. AYRTON, El. **41.** 720; Nat. **58.** 533. 1898. C. D. CHILD, Ph. R. **10.** 151. 1900; **12.** 149. 1901. W. DUDDELL, Pr. R. S. **68.** 512. 1901. J. STARK, A. Ph. **12.** 689. 1903. J. STARK u. L. CASSUTO, Ph. Z. **5.** 264. 1904.

in ihrer Grenzfläche gegen den Dampfraum aus dem gleichen Grunde eine innere elektromotorische Kraft auf, aber nunmehr entgegengesetzt zu der Stromrichtung; sie muß darum durch eine entgegengesetzte elektrische Spannungsdifferenz kompensiert werden. Der Anodenfall wird also durch eine innere elektromotorische Gegenkraft bedingt. Unter diesem Gesichtspunkt wird verständlich, warum er mit sinkender Temperatur der anodischen Strombasis abnimmt.

Um einen Lichtbogen herzustellen, muß auch bei Fehlen des Spannungsabfalles in der positiven Lichtsäule, also bei sehr kleinem Elektrodenabstand die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden oberhalb eines gewissen Minimalwertes, der Minimalspannung[1] liegen. Denn damit der Lichtbogen existieren kann, muß der Kathodenfall und damit die hohe Kathodentemperatur vorhanden sein; und sekundär muß gleichzeitig die innere elektromotorische Gegenkraft an der Anode durch den Anodenfall kompensiert werden.

Als selbständige Strömung besitzt der Lichtbogen eine Minimalspannung und diese ist für einen sehr kleinen Elektrodenabstand nach dem Vorhergehenden die Summe aus dem Kathoden- und Anodenfall. Sie bestimmt sich als Grenzwert der Elektrodenspannung für die Lichtbogenlänge Null. Sie wird kleiner, wenn die Temperatur der Anode erniedrigt wird; für dicke Anoden ist sie darum kleiner als für dünne. Ferner nimmt sie mit dem Gasdruck zu. In verschiedenen Gasen ist sie verschieden groß, in atmosphärischer Luft kleiner als in reinem Stickstoff und Wasserstoff.

Für die gewöhnliche homogene Lichtbogenkohle beträgt die Minimalspannung 40 Volt. Für eine Reihe von Metallen wurden folgende Werte in Volt (nach v. Lang) erhalten:

Kadmium	Zink	Silber	Kupfer	Eisen	Platin
10,8	19,9	15,2	23,9	25	27,4

§ 92. **Elektrodenspannung, Stromstärke und Bogenlänge.**[2] — Die Abhängigkeit der Elektrodenspannung V des Lichtbogens (Kohlepole in atmo-

[1] H. Wild, P. A. **111.** 624. 1860; Exn. Rep. **34.** 224. 1888. E. Edlund, P. A. **134.** 251. 337. 1868. V. v. Lang, W. A. **26.** 145. 1885; **31.** 384. 1887. W. Peukert, L. E. **16.** 132. 1885. Ch. R. Cross u. W. E. Shepard, Proc. Americ. Acad. **12.** 227. 1886. B. Nebel, Exn. Rep. **12.** 492. 527. 1886. F. Uppenborn, Ber. elektr. Versuchsstat. München 1886. p. 6. L. Arons, W. A. **30.** 95. 1887. E. Lecher, ibid. **33.** 609. 1888. L. Duncan, A. J. Rowland u. R. J. Todd, El. **31.** 360. 1895. H. Frith, Mem. Manch. Soc. (4) **9.** 139. 1895. A. Schuster, ibid. (4) **9.** 148. 1895. J. Stark, A. Ph. **12.** 689. 1903. J. Stark und L. Cassuto, Ph. Z. **5.** 263. 1904. — Meinungen über die Minimalspannung: E. Edlund, P. A. **134.** 260. 1868. D. Latschinoff, L. E. **1.** 198. 1879. Schwendler, El. **2.** 107. 117. 1879. E. P. le Roux, C. R. **92.** 709. 1881. J. Jamin, ibid. **92.** 1021. 1881. J. Joubert, ibid. **91.** 161. 1880. J. Fröhlich, E. Z. **4.** 154. 1883. W. Peukert, Z. f. E. **3.** 111. 1885. V. v. Lang, Centr. f. El. **7.** 299. 316. 443. 1885; W. A. **31.** 384. 1887. B. Nebel, Exn. Rep. **22.** 492. 527. 1886. F. Uppenborn, Ber. Versuchsstat. München. Nr. 6. p. 3. 1886. L. Arons, W. A. **30.** 95. 1887; **57.** 158. 1896. E. Lecher, W. B. **95.** 992. 1887. K. Feussner, Centr. f. El. **10.** 3. 1888. Dubs, ibid. **10.** 649. 1888. H. Luggin, W. B. **98.** 1192. 1889. F. Vogel, Exn. Rep. **26.** 54. 1890. F. Stenger, E. Z. **13.** 112. 1892. A. Blondel, L. E. **49.** 617. 1893; Industrie-El. **4.** 329. 1895; C. R. **125.** 164. 1897. F. Gold, W. B. **104.** 815. 1895. G. Granquist, Bbl. 1898. p. 243. H. J. Hotchkiss, Am. Phys. Soc. 1901. O. M. Corbino u. Liga, Att. Ars. el. **5.** 1901. W. Duddell, Pr. R. S. **68.** 512. 1901. †J. Stark, A. Ph. **12.** 699. 1903. — [2] E. Edlund, P. A. **131.** 586. 1867; **134.** 251. 337. 1868; W. A. **26.** 518. 1885. J. Joubert, C. R. **91.** 161. 1880. H. Ayrton u. J. Perry, Ph. M. (5) **15.** 346. 1883. O. Frölich, E. Z. **4.** 150. 1883. F. Lucas, C. R. **98.** 800. 1040. 1884. W. Peukert, L. E. **16.** 32. 1885. B. Nebel, Exn. Rep. **12.** 492. 527. 1886. Ch. R. Cross u. W. E. Shepard, Proc. Amer. Ac. **22.** 227. 1886. H. Luggin, W. B. **96.** 789. 1887. F. Uppenborn, Exn. Rep. **27.** 99. 1891; Ber. elektr. Versuchsstat. München. 1896. p. 6. S. P. Thompson, L. E. **45.** 590. 1892. L. Duncan, A. J. Rowland und R. J. Todd, El. **31.** 360. 1895. †H. Ayrton, Nat. **52.** 535. 1895; Ecl. El. **19.** 388. 1899; Pr. R. S. **68.** 410. 1901. H. Frith und C. Rodgers, Ph. M. (5) **42.** 407. 1896; Ecl. El. **7.** 420. 1896. L. Arons, A. Ph. **1.** 700. 1900. Bermbach, E. Z. **22.** 441. 1901. M. v. Recklinghausen, ibid. 1902. Heft 23.

sphärischer Luft) von Stromstärke i und Bogenlänge l läßt sich durch folgende Formel darstellen:

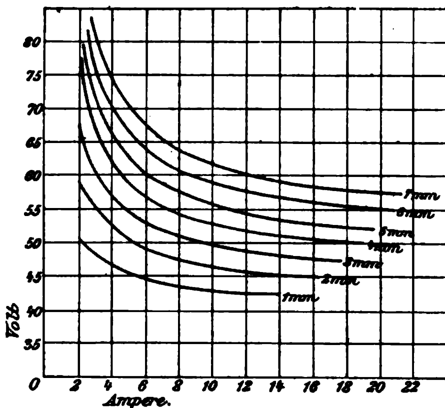
$$V = M + \frac{k \cdot l}{i} \quad .$$

Hierin bedeutet M die Minimalspannung, k eine Konstante. Noch genauer ist folgende Formel, in welcher die Abhängigkeit der Minimalspannung von der Stromstärke berücksichtigt ist:

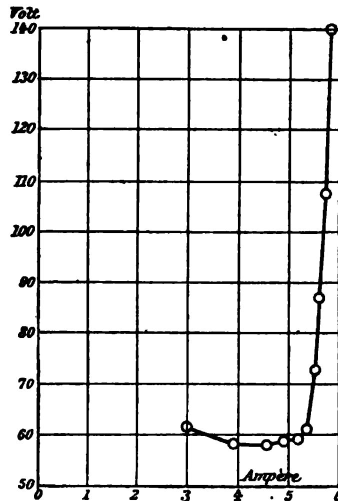
$$V = \left(\alpha + \frac{\beta}{i}\right) + \left(\gamma + \frac{\delta}{i}\right) \cdot l \quad .$$

α, β, γ, δ sind Konstanten. Die Figur 204 (nach AYRTON) zeigt den Zusammenhang zwischen Elektrodenspannung und Stromstärke für verschiedene Bogenlängen in Millimetern; sie bezieht sich auf Homogenkohlen von 8 mm Durchmesser.

Figur 205 (nach RECKLINGHAUSEN) zeigt die V,i-Kurve des Quecksilberlichtbogens im Vakuum bei ungefähr 2 mm Dampfdruck. Im anfänglichen ab-



Figur 204.



Figur 205.

steigenden Ast nimmt die Elektrodenspannung mit wachsender Stromstärke ab, wie bei dem Lichtbogen in atmosphärischer Luft. Es wird nämlich in dieser Phase der Dampfdruck durch die Wirkung des Kondensationsgefäßes nahezu konstant gehalten. Dies ist nicht mehr der Fall in dem aufsteigenden Ast bei weiter steigender Stromstärke; es steigt in dieser Phase zusammen mit dem Dampfdruck das Spannungsgefälle in der positiven Lichtsäule und damit auch die Elektrodenspannung.

§ 93. **Abhängigkeit vom Gasdruck.**[1] — Mit dem Gasdruck wird sowohl die Minimalspannung wie das Spannungsgefälle in der Lichtbogensäule größer. Aus diesem Grunde nimmt bei konstanter äußerer elektromotorischer

---

G. GRANQUIST, Ges. d. Wiss. Upsala 1902. G. SCHULZE, Dissert. Hannover 1903. PH. T. GUYE u. B. MONASCH, Ecl. El. **34.** 305. 416. 1903; **35.** 18. 1903. C. F. STEINMETZ, El. **51.** 171. 1903. J. STARK u. L. CASSUTO, Ph. Z. **5.** 265. 1904. L. CASSUTO, ibid. **5.** 263. 1904.

[1] L. DUNCAN, A. J. ROWLAND u. R. J. TODD, El. **31.** 360. 1895. H. TH. SIMON, W. A. **64.** 233. 1898; Ph. Z. **2.** 253. 1901. F. BRAUN, W. A. **65.** 358. 1898. L. ARONS, A. Ph. **1.** 700. 1900. W. DUDDELL, El. **46.** Nr. 8 u. 9. 1900. PH. T. GUYE u. B. MONASCH, Ecl. El. **34.** 305. 1903.

Kraft und konstantem äußeren Widerstand die Elektrodenspannung zu, die Stromstärke ab, wenn der Gasdruck wächst. Schwankt darum der Gasdruck um und im Lichtbogen periodisch, etwa infolge von Schallwellen, so schwankt in demselben Tempo Elektrodenspannung und Stromstärke des Lichtbogens; ein in dessen Kreis eingeschaltetes Telephon gibt darum die auf den Lichtbogen treffenden Schallwellen wieder. Umgekehrt ist ein Schwanken der Stromstärke des Lichtbogens mit einem Schwanken des Gasdruckes in und um ihn verknüpft; er kann so zur Wiedergabe von Telephonschwingungen benutzt werden.

§ 94. **Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial.**[1] — Das Elektrodenmaterial beeinflußt in zweierlei Weise die Elektrodenspannung; einmal ist ja für verschiedene Metalle der Anoden- und Kathodenfall und somit die Minimalspannung verschieden, sodann wird die Lichtbogensäule mit Metalldampf von den Elektroden her gespeist und, wie das Spannungsgefälle in ihr, so ist auch die auf ihr liegende Spannungsdifferenz von dem Dampf aus den Elektroden abhängig.

So ist unter sonst gleichen Umständen die Elektrodenspannung des Kohlenlichtbogens kleiner, wenn man die positive Kohle mit flüchtigen Metallsalzen tränkt. Hiervon macht man Gebrauch, um den Lichtbogen immer von der Mitte der positiven Kohle ausgehen zu lassen; man gibt nämlich dieser einen Kern oder einen „Docht", dessen Kohle in geeigneter Weise imprägniert ist.

Die zahlreichen Beobachtungen über den Lichtbogen zwischen einer festen Elektrode und einer Flüssigkeit sind unter dem Gesichtspunkt der Verdampfung der Elektroden zu deuten.

§ 95. **Zündung des Lichtbogens.**[2] — Um den Lichtbogen zu zünden, muß seine Existenzbedingung erfüllt, muß also einer Stelle der Kathodenoberfläche eine so hohe Temperatur gegeben werden, daß dort eine intensive Ausstrahlung negativer Elektronionen stattfindet. Zur Erzielung einer genügend hohen Temperatur verwendet man die positiven Ionen eines Glimmstromes oder einer unselbständigen Strömung, indem man durch Vergrößerung ihrer Zahl oder Geschwindigkeit die Temperatur der Kathode so weit steigert, bis sich der Lichtbogen einstellt. Man verwandelt also den Glimmstrom oder eine unselbständige Strömung durch Steigerung der Stromstärke in den Lichtbogen.

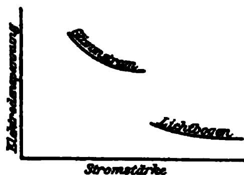
Die Zündung des Lichtbogens durch den Glimmstrom kann bei normalem oder abnormalem Kathodenfall erfolgen. Im ersten Falle (Figur 206) steigt die Temperatur der Kathode durch Vermehrung der Zahl der die Kathode treffenden positiven Ionen, im zweiten Falle (Figur 207) durch Vermehrung von Zahl und Geschwindigkeit. Beim Übergang vom Glimmstrom zum Lichtbogen findet in beiden Fällen ein großer Sturz der Elektrodenspannung statt, da sowohl der Kathodenfall wie das Spannungsgefälle in der positiven Lichtsäule für den Licht-

---

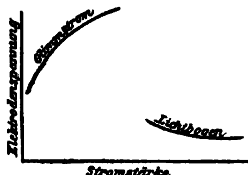
[1] Elektrodenmaterial: W. R. Grove, Ph. M. **16.** 480. 1840. L. de la Rive, P. A. **54.** 56. 1841. H. Fizeau und L. Foucault, ibid. **63.** 474. 1844. Casselmann, ibid. **63.** 576. 1844. C. Matteucci, 1850. J. Jamin u. Manoeuvrier, 1882. L. Arons, W. A. **57.** 185. 1896; **58.** 73. 1896. V. v. Lang, ibid. **63.** 191. 1897. Paels von Troostwyk und Deiman, 1789. Hare, Macrell, H. Fizeau und L. Foucault, A. Ch. Ph. (3) **11.** 383. 1844. W. R. Grove, Ph. Tr. **1.** 88. 1852. Quet, P. A. **92.** 185. 1853. V. S. M. van der Willigen, ibid. **93.** 285. 1854. Tommasi, C. R. **93.** 716. 1881. N. Slouguinoff, Carls Rep. **18.** 333. 1882. F. Richarz, Bbl. **15.** 597. 1890. C. Chree, Pr. Cambr. S. **7.** 222. 1891. Ch. Lagrange und Hoho, E. Z. **13.** 105. 1892; C. R. **116.** 575. 1893. H. Luggin, W. B. **96.** 759. 1887. E. L. Nichols, Ph. M. (5) **31.** 123. 1891. J. Stark u. L. Cassuto, Ph. Z. **5.** 265. 1904. — [2] Herschel, P. A. **49.** 122. 1840. Daniell, ibid. **60.** 381. J. Gassiot, ibid. **119.** 133. 1863. W. de la Rue u. H. W. Müller, Ph. Tr. **171.** 65. 1879. W. Hittorf, W. A. **7.** 553. 1879; **21.** 118. 1884. J. Jamin und Manoeuvrier, C. R. **95.** 6. 1882. F. Stenger, W. A. **25.** 31. 1885. Mancuvrier, C. R. **104.** 967. 1887. O. Lehmann, W. A. **47.** 436. 1892. L. Belloc, J. Ph. **3.** 322. 1894. W. H. Freedmann, Ecl. El. **6.** 600. 1896. A. Blondel, Rev. gen. **12.** 666. 1901. †J. Stark, A. Ph. **12.** 699. 1903; Ph. Z. **5.** 81. 1904. W. Mitkewitch, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1903. J. Stark u. F. L. Tufts, Ph. Z. **5.** 248. 1904.

bogen kleiner ist als für den Glimmstrom. Der zündende Glimmstrom muß zwar dieselbe Kathode wie der zu zündende Lichtbogen haben, dagegen kann seine Anode entweder identisch sein mit der Lichtbogenanode (primäre Zündung) oder von ihr verschieden, eine sekundäre Anode (sekundäre Zündung) sein. Die Zündung des Lichtbogens durch den elektrischen Funken ist eine Zündung durch Glimmstrom.

Der zweite Fall findet praktische Anwendung bei der Zündung des Quecksilberlichtbogens im Vakuum. An die Kathode und Anode werden die Pole der niedrig gespannten Stromquelle gelegt, welche den Lichtbogen unterhalten soll (60—200 Volt); an die Kathode wird außerdem der negative Pol einer Hochspannungsquelle, beispielsweise einer Induktionsrolle gelegt; deren positiver Pol



Figur 206.



Figur 207.

wird entweder außen mit Stanniol um die Rohrwandung gewunden oder mit einer dritten in das Vakuum tauchenden Elektrode verbunden. Man läßt dann für kurze Zeit (Induktionsstoß) die hohe Spannung wirken; sie erzeugt für sich erst einen Glimmstrom, verwandelt ihn dann durch Erhöhung der Stromstärke in einen Lichtbogen, der nur niedrige Elektrodenspannung beansprucht. Sowie dieser einsetzt, beginnt auch die niedrig gespannte Stromquelle zu wirken und hält den aus der lokal hochtemperierten Kathode entspringenden Lichtbogen aufrecht.

Die Zündung durch unselbständige Strömung findet in folgenden Fällen statt. Die Kathode werde galvanisch oder durch eine sehr heiße Flamme bis zur Weißglut erhitzt, während an den Elektroden Spannung liegt; durch Steigerung der Stärke des unselbständigen Stromes durch das sekundär ionisierte Gas zwischen den Elektroden, erwärmt sich dann die Kathode noch weiter, und bei genügend großer Elektrodenspannung stellt sich plötzlich der Lichtbogen her. An Platin und anderen reinen Metallen läßt sich durch eine derartige sekundäre Erhitzung der Lichtbogen schwer zünden, dagegen ist dies leicht der Fall bei denjenigen Metalloxyden, welche eine starke negative Elektrisierung (§ 40) geben. An Partikeln dieser Metalloxyde verwandelt sich auch der sekundäre Querstrom im Vakuum (§ 109) leicht in einen Lichtbogen. Auch die Zündung des Lichtbogens durch Kontakt ist eine Zündung durch unselbständige Strömung. Bei der Trennung der Elektroden findet zunächst Erhitzung und Verdampfung der Kontaktstellen statt; in dem erhitzten ionisierten Gase zwischen diesen stellt sich dann sofort ein unselbständiger Strom her, erhitzt die Kathode noch weiter und verwandelt sich schließlich in einen Lichtbogen.

§ 96. **Wechselstromlichtbogen.**[1] — Ist in der ersten Halbperiode eines Wechselstromes der Lichtbogen einmal gezündet, so bleibt er so lange bestehen,

---

[1] JAMIN u. MANOEUVRIER, 1882. WALBRIDGE u. REID, E. Z. **11.** 633. 1890. STANLEY, 1891. A. BLONDEL, L. E. **42.** 551. 618. 1891; **43.** 51. 1892; C. R. **126.** 1016. 1898; **127.** 1016. 1898; **128.** 727. 1899. J. HEUBACH, E. Z. **13.** 460. 1892. C. F. STEINMETZ, ibid. **13.** 567. 1892. A. J. WURTS, L. E. **45.** 79. 1892. J. FRÖHLICH, 1892. ZUCHRISTIAN, 1893. J. SAHULKA, W. B. **103.** 925. 1894. F. GOLD, W. B. **104.** 814. 1895. ÖHLSCHLÄGER, MICHALKA u. QUEISSNER, 1895. L. ARONS, W. A. **57.** 185. 1896. SMITH, 1897. F. EICHBERG u. KALLIR, W. B. **107.** 65. 1898. † G. GRANQUIST, Ges. d. Wiss. Upsala 1902. PH. A. GUYE u. B. MONASCH, Ecl. El. **34.** 305. 416. 1903; **35.** 18. 1903. J. STARK, A. Ph. **12.** 710. 1903.

bis die elektromotorische Kraft noch wächst und solange bei Abnahme derselben die Elektrodenspannung nicht unter die Minimalspannung unter den gegebenen Umständen gesunken ist. Sowie dies eintritt, erlöscht der Lichtbogen. Nach dem Durchgang der elektromotorischen Kraft durch Null muß der Lichtbogen an der Elektrode, die zuvor Anode war und jetzt Kathode wird, neu gezündet werden. Ist diese Elektrode von der ersten Halbperiode her noch heiß genug, so kann die Zündung durch unselbständigen Strom bei niedriger Elektrodenspannung erfolgen. Hat sich aber während des Polwechsels die Elektrode beträchtlich abgekühlt, so kann der Lichtbogen nicht mehr bei niedriger Spannung neu gezündet werden, sondern nur durch den Glimmstrom bei hoher Elektrodenspannung.

Zwischen Kohleelektroden ist bei kleiner elektromotorischer Kraft auch bei kleiner Frequenz ein Wechselstromlichtbogen möglich, weil Kohle sich langsam abkühlt. Zwischen den thermisch besser leitenden Metallelektroden kann bei kleiner Frequenz ein Wechselstrom nur mit einer großen elektromotorischen Kraft unterhalten werden, welche bei jedem Polwechsel die Zündung durch den Glimmstrom gestattet. Zwischen Kohle und einem Metall besitzt der Wechselstrom nur während derjenigen Halbperiode eine von Null verschiedene Stärke, für welche die Kohle Kathode ist; ein eingeschaltetes Richtungsampèremeter zeigt Gleichstrom.

Man kann für eine kurze Zeit die Spannung von den Elektroden des Lichtbogens wegnehmen und sie darauf wieder anlegen.[1] Ist die Kathode Kohle, so entzündet sich der Lichtbogen von neuem, wenn die Zeit der Unterbrechung nicht größer als $^1/_{20}$ Sekunde ist. An einer Metallkathode entzündet sich der Lichtbogen nicht wieder, selbst wenn die Unterbrechungszeit nur $^1/_{10\,000}$ Sekunde beträgt.

V. Selbstentladung.

§ 97. **Allgemeines über die Selbstentladung.**[2] — Zwei Elektroden mögen sich in einem nicht ionisierten Gase gegenüberstehen, eine jede möge eine bestimmte Spannung besitzen. Es ist dann ein elektrostatisches Feld zwischen den Elektroden vorhanden. Steigt an diesen der Spannungsabfall so weit, daß an einer von ihnen die auf die mittlere freie Weglänge des positiven Ions entfallende Spannungsdifferenz gleich der Ionisierungsspannung des positiven Ions unter den gegebenen Umständen geworden ist, so tritt dort zweifache Grenzionisierung durch Ionenstoß und gemäß der dadurch entstehenden Ionisation eine elektrische Strömung ein. Diese Entstehung der elektrischen Strömung aus dem stromlosen Zustand heiße elektrische Selbstentladung; die Entladung durch sekundäre Ionisierung heiße Sekundärentladung oder Zerstreuung.

In der Selbstentladung wird die Gasstrecke zwischen den Elektroden ionisiert, sie wird zu einem Leiter. Dies hat eine Änderung des elektrischen Feldes zur Folge. Es wird die Form des Feldes geändert nach Maßgabe der Dimensionen und des Zustandes der ionisierten Gasstrecke; das Spannungsgefälle wird in der Achse der Elektroden größer; es konzentrieren sich nämlich die elektrischen Kraftlinien von dem nicht ionisierten Gasraum auf den ionisierten. Das elektrische Feld ist also während der Entladung ein anderes (dynamisches Feld) als vor derselben im elektrostatischen Zustand (statisches Feld).

---

[1] E. P. le Roux, C. R. **65.** 1149. 1867. E. Edlund, P. A. **134.** 250. 1868. Wartmann, C. R. **66.** 155. 1868. W. Duddell, El. **46.** 311. 1900. G. Granquist, Ges. Wiss. Upsala 1902. — [2] J. Stark, A. Ph. **7.** 919. 1902. John S. Townsend, Ph. M. **6.** 598. 1903.

Nach den vorliegenden Erfahrungen setzt die Ionisierung durch Ionenstoß und mit ihr die Selbstentladung in den meisten Fällen zuerst an einer Elektrode ein; von hier aus dringt sie in den Gasraum vor, falls hier der Spannungsabfall oberhalb des zur Ionisierung durch Ionenstoß notwendigen Wertes liegt.

Die Selbstentladung ist ein zeitlich variabler Vorgang. Im ersten Moment ist sie ein kurz dauernder Spitzenstrom. Ist die Ladung der Elektroden groß und machen es die Verhältnisse des Stromkreises möglich, so verwandelt sie sich sehr rasch in einen Glimmstrom und, gestattet es die an den Elektroden zur Verfügung stehende Elektrizitätsmenge, so geht sie in sehr kurzer Zeit in einen Bogenstrom über. Die Art und Form der Strömung, bis zu welcher die Selbstentladung vordringt, ist abhängig von der Form, Kapazität und Spannungsdifferenz der Elektroden und den Verhältnissen im übrigen Stromkreise.

§ 98. **Entladeverzug.**[1] — Ist die Elektrodenspannung im statischen Zustand nur wenig kleiner als die Anfangsspannung der Selbstentladung, so können kleine Störungen das Feld so verändern, daß die Anfangsspannung erreicht wird und Selbstentladung eintritt. In der Nähe der Anfangsspannung befindet sich also ein elektrostatisches Feld in einem labilen Zustand. Eine von außen kommende elektrische Schwingung, die Annäherung eines Körpers u. s. w. können die Selbstentladung auslösen. Schließt man derartige äußere Störungen aus, so kann man unter Umständen die Elektrodenspannung beträchtlich über die Anfangsspannung erhöhen, ohne daß die theoretisch geforderte Selbstentladung eintritt.

Damit nämlich an der Entladeelektrode zweifache Grenzionisierung eintreten kann, müssen hier einige Ionen sekundär der elektrischen Kraft zur Verfügung stehen; sie werden dann von dieser in Bewegung gesetzt, erzeugen durch ihren Stoß andere Ionen; mit diesen geschieht das gleiche, und so stellt sich innerhalb einer gewissen Zeit eine allmählich anwachsende Ionisation und damit Selbstentladung her. Diese Zeit ist um so länger, je weniger Ionen anfänglich sekundär vorhanden sind. Während dieser Zeit, des Entladeverzuges, kann man die Elektrodenspannung über die Anfangsspannung erhöhen, ohne daß Selbstentladung eintritt; man kann hierbei um so höhere Werte derselben erreichen, je schneller man während des Entladeverzuges die Elektrodenspannung steigert. Beseitigt man darum nicht den Entladeverzug, so erhält man für die Anfangsspannung scheinbar verschiedene Werte, je nachdem man die Elektrodenspannung schnell oder langsam erhöht.

Man hebt den Entladeverzug auf, indem man seine Ursache, den Ionenmangel an der Entladeelektrode, beseitigt. Dies geschieht dadurch, daß man das Gas an der Entladeelektrode sekundär durch Röntgen-, Becquerel-, ultraviolette Strahlen ionisiert. Man kann hierzu auch die lichtelektrische Zerstreuung verwenden; diese wirkt aber nur an der negativen Elektrode, da sie nur an dieser

---

[1] M. FARADAY, Exp. Res. **1.** 1391. 1883. A. TÖPLER, P. A. **131.** 210. 1867; **134.** 194. 1868. †E. WARBURG, ibid. **145.** 595. 1872; W. A. **59.** 1. 1896; **62.** 385. 1897; V. Ph. G. **17.** 92. 1898; A. Ph. **5.** 811. 1901. E. WIEDEMANN u. H. EBERT, W. A. **33.** 241. 1888. J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **52.** 450. 1894; **69.** 673. 1899. G. JAUMANN, ibid. **55.** 658. 1895. O. LEHMANN, ibid. **56.** 323. 1895. O. SELLA und Q. MAJORANA, Rend. Linc. **5.** 323. 389. 1896. H. DUFOUR, C. R. **122.** 460. 1896. A. GARBASSO, N. C. **4.** 24. 1896. J. ELSTER u. H. GEITEL, W. A. **57.** 401. 1896; **69.** 673. 1899. A. DE HEMPTINNE, C. R. **125.** 428. 1897; Z. Ph. Ch. **22.** 358. 1897; **26.** 165. 1898; **41.** 101. 1902. H. STARKE, W. A. **66.** 1009. 1898. K. v. WESENDONCK, ibid. **65.** 116. 553. 1898. S. GUGGENHEIMER, Arch. Gen. (4) **5.** 222. 1898. J. ELSTER, V. D. Ph. G. **2.** 7. 1900. R. SWYNGEDAUW, J. Ph. **9.** 487. 1900; **11.** 108. 1903. A. ORGLER, A. Ph. **1.** 162. 1900. A. STRAGLIATI, F. 1900 II. 456. J. STARK, A. Ph. **1.** 425. 1900; **4.** 407. 1901. B. BRUNHES, C. R. **130.** 127. 1900. K. E. GUTHE, A. Ph. **5.** 818. 1901. R. BLONDLOT, C. R. **134.** 1559. 1902. M. CANTOR, A. Ph. **9.** 452. 1902. A. GRUSINZEW, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34.** 337. 1902. W. LÉBÉDINSKY, J. Ph. **2.** 249. 1903.

negative Elektronionen in den Gasraum befördert. Will man umgekehrt die Elektrodenspannung über die Anfangsspannung erhöhen, etwa zur Gewinnung eines intensiven Funkens, so muß man den Entladeverzug möglichst groß machen durch Ausschluß sekundärer Ionisatoren; man darf beispielsweise die betreffende Funkenstrecke nicht durch das Licht einer zweiten bestrahlen.

Will man Selbstentladung mit zweifacher Grenzionisierung an der Anode (positive Spitze) gewinnen, so darf man allerdings das Gasinnere nicht sekundär ionisieren, da sonst die dadurch geschaffenen negativen Ionen auf ihrem Wege zur Anode das Gas ionisieren, eine positive Lichtsäule erzeugen und damit die große Spannung beanspruchende Ionisierung durch die positiven Ionen an der Anode überflüssig machen.

§ 99. **Definition der Anfangsspannung.**[1] — Wir beschränken uns auf den Fall, daß die Ionisierung durch Ionenstoß und damit die Selbstentladung an einer Elektrode (Entladeelektrode) einsetzt und von da aus durch die übrige Gasstrecke sich verbreitet. Ferner setzen wir voraus, daß an der Oberfläche der Entladeelektrode durch sekundäre Ionisierung einige wenige Ionen vorhanden seien und zum Zweck der Ionisierung durch Ionenstoß von dem elektrischen Felde in Bewegung gesetzt werden können; es soll also kein Entladeverzug auftreten.

Anfangsspannung heißt derjenige Wert der Spannungsdifferenz der Elektroden, bei welchem Selbstentladung eintritt, bei welchem also der Spannungsabfall an der Entladeelektrode auf der freien mittleren Weglänge des positiven Ions gleich dessen Ionisierungsspannung geworden ist. Die Spannung V in einem Punkte (x, y, z) der Gasstrecke ist eine Funktion der Ladungen auf den Elektroden, ihrer Form und ihres Abstandes und der Nähe anderer Körper nach Maßgabe der elektrostatischen Gesetze der Spannungsverteilung. Die X-Achse des Koordinatensystems falle an der Entladeelektrode zusammen mit der Richtung des größten Spannungsabfalles und ihr Nullpunkt liege gerade in der Elektrodenoberfläche. $V(x, y, z)$ sei also für $x = y = z = 0$ gleich der Spannung V_e der Entladeelektrode. Ist dann die Anfangsspannung erreicht, so gilt für

$$x = \lambda_p, \quad y = z = 0$$

die Gleichung

$$V_e - V(\lambda_p) = \Delta V_m \quad ,$$

wo λ_p die mittlere freie Weglänge, V_m die Ionisierungsspannung des positiven Ions unter den gegebenen Umständen bedeutet. Ist V_0 die Spannung der zweiten Elektrode, V_a die Anfangsspannung, so ist $V_e - V_0 = V_a$. So ergibt sich als Gleichung der Anfangsspannung:

$$V_a = \Delta V_m + V(\lambda_p) - V_0 \quad .$$

Sind in verschiedenen Fällen von Selbstentladung die statischen Felder zwischen den Elektroden ähnlich, hält man beispielsweise alle anderen Verhältnisse konstant und ändert lediglich den Gasdruck, so läßt sich zum Vergleich der Anfangsspannungen in den verschiedenen Fällen auch folgende Gleichung für die Anfangsspannung aufstellen. Für die Spannungsfunktion läßt sich nunmehr setzen $V = C \cdot \Phi$; hierin ist C eine Größe, welche nur von der Ladung der Elektroden abhängt und keine Koordination enthält; dagegen ist die Funktion von Φ abhängig von den Koordinanten und unabhängig von der Elektrodenladung; verändert man nur diese, so bleibt das Verhältnis

$$\frac{V(x_1, y_1, x_1)}{V(x_2, y_2, x_2)}$$

[1] J. Stark, A. Ph. 9. 919. 1902.

der Spannungen zweier Punkte konstant. Die obige Gleichung $V_e - V(\lambda_p) = \Delta V_m$ schreibt sich dann so:

$$\Delta V_m = C \cdot [\Phi_e - \Phi(\lambda_p)] \quad ;$$

für $V_a = V_e - V_o$ erhält man darum:

$$V_a = C \cdot [\Phi_e - \Phi_o] = \Delta V_m \frac{\Phi_e - \Phi_o}{\Phi_e - \Phi(\lambda_p)} \quad .$$

§ 100. **Differenz zwischen Anfangs- und Minimalspannung.**[1] — Auch nach Eintritt der Selbstentladung muß fortgesetzt Ionisierung durch Ionenstoß stattfinden, wenn die selbständige Strömung weiter bestehen soll. Es muß an der Entladeelektrode oder der Elektrode mit zweifacher Grenzionisierung der Spannungsabfall auf der mittleren freien Weglänge des positiven Ions mindestens gleich dessen Ionisierungsspannung sein. Damit diese Bedingung erfüllt sei, darf die Elektrodenspannung der selbständigen Strömung nicht unter einen bestimmten Wert, die Minimalspannung V_m', sinken. V_m' läßt sich ähnlich V_a definieren; man muß lediglich beachten, daß nach Eintritt der Ionisierung unter sonst gleichen Umständen das elektrische Feld nicht mehr die statische, sondern die dynamische Form besitzt. Es sei V' die Spannungsfunktion des dynamischen Falles. Die Minimalspannung der Selbstentladung läßt sich dann durch die Gleichung definieren

$$V_m' = \Delta V_m + V'(\lambda_p) - V_o' \quad .$$

Wie bereits bemerkt wurde, unterscheidet sich das dynamische Feld von dem statischen dadurch, daß bei ihm die elektrischen Kraftlinien in der Achse der Elektroden mehr konzentriert sind. Es wird auf der Strecke λ_p an der Entladeelektrode der Spannungsabfall ΔV_m schon für einen kleineren Wert erreicht als im statischen Felde. Aus diesem Grunde ist die Anfangsspannung der Selbstentladung immer größer als ihre Minimalspannung; die Differenz ist um so kleiner, je geringer der Unterschied zwischen dem dynamischen und dem statischen Felde ist. Am kleinsten ist dieser Unterschied bei der Selbstentladung zwischen einer scharfen Spitze und einer ausgedehnten Platte; in diesem Falle gelten für die Minimal- und die Anfangsspannung die gleichen Sätze.

§ 101. **Der elektrische Funke.**[2] — Die bei Überschreitung der Anfangsspannung eintretende Selbstentladung geht in der Regel in kürzester Zeit vom Spitzenstrom in den Glimm- oder sogar Bogenstrom über. Die Selbstentladung, welche eine positive Lichtsäule besitzt, heißt man elektrischen Funken, ohne Rücksicht darauf, ob die Lichtsäule einem Glimm- oder Bogenstrom angehört.

Die Selbstentladung braucht nicht notwendig bis zu der Funkenform, also bis zum Glimm- oder Bogenstrom vorwärts zu schreiten. Sie kann auch bei dem lichtarmen Spitzen- oder Büschelstrom stehen bleiben. Dies geschieht in zwei Fällen. Im Spitzen- und Büschelstrom steigt mit wachsender Stromstärke die Elektrodenspannung und erreicht kurz vor dem Übergang in Glimmstrom einen Höchstwert. Erstens ist nun möglich, daß die Anfangsspannung kleiner ist als dieser Höchstwert und daß die Elektrodenspannung zwar über die Anspannungsspannung, nicht aber über die Maximalspannung zwischen Büschel- und Glimmstrom gesteigert werden kann. Zweitens ist möglich, daß die Anfangsspannung größer ist als jene Maximalspannung, daß aber unmittelbar nach Eintritt der Selbstentladung von den Elektroden infolge ihrer geringen Kapazität

[1] J. Stark, A. Ph. **9**. 925. 1902. — [2] W. Kaufmann, A. Ph. **2**. 158. 1900. J. Stark, Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902. p. 228; A. Ph. **12**. 712. 1903. M. Töpler, A. Ph. **10**. 730. 1903.

nicht so viel Elektrizität in das Gas nachgeliefert wird, daß die selbständige Strömung bis zum Glimmstrom vorwärts schreiten könnte.

Funkenspannung ist die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden, bei welcher Selbstentladung in Funkenform eintritt. Ist die Anfangsspannung kleiner als die Maximalspannung zwischen Büschel- und Glimmstrom, so ist die Funkenspannung gleich dieser Maximalspannung, ist sie größer, so ist die Funkenspannung gleich der Anfangsspannung. Das letztere trifft in den meisten Fällen zu; wir haben also eine Funkenspannung in der Regel für eine Anfangsspannung zu nehmen.

§ 102. **Abhängigkeit der Anfangsspannung von Form und Abstand der Elektroden, Gasdruck und Temperatur.**[1] — Gemäß der Gleichung

$$V_a = \Delta V_m + V(\lambda_p) - V_0$$

hängt die Anfangsspannung von allen denjenigen Größen ab, welche die elektrostatische Spannungsverteilung bestimmen. So wird sie beeinflußt durch die Gegenwart von Körpern in der Nähe der Elek-

---

[1] A. Volta, Coll. d. opere (2) **2.** 20. W. S. Harris, Ph. Tr. 1834. p. 225. P. T. Riess, P. A. **40.** 333. 1837; **53.** 1. 1841; **106.** 649. 1859; **108.** 171. 1859; **109.** 359. 1860. M. Faraday, Exp. Res. **12.** § 1381. 1480. 1493. 1838. G. Belli, Bibl. Italiana **36.** 280. 1838. Grosse, 1840. J. T. Gassiot, 1844. K. W. Knochenhauer, P. A. **58.** 219. 1842. P. L. Rijke, ibid. **106.** 411. 1859; **107.** 479. 1859; **109.** 124. 1860; **111.** 612. 1860. W. Thomson, Pr. R. S. **10.** 326. 1860. W. Thomson, Smith und Ferguson, Ph. M. (4) **20.** 316. 1860. J. C. Poggendorff, P. A. **126.** 307. 1865. A. Gaugain, A. Ch. Ph. (4) **8.** 75. 108. 1866. W. C. Baker, Am. J. Sc. (3) **2.** 303. 1871. M. Varley, Pr. R. S. **19.** 236. 1871. Rossetti, N. C. **5** u. **6.** 407; **6** u. **7.** 22. 1872. W. Hittorf, P. A. Jubelbd. p. 430. 1874. A. v. Oettingen, P. A. Jubelbd. p. 275. 1874. W. de la Rue u. H. W. Müller, 1875. 1876. 1877. A. Righi, N. C. (2) **16.** 89. 1876; Mem. Bol. (3) **7.** 1876. H. Herwig, P. A. **159.** 565. 1876. Mac Farlane, Trans. R. Edinb. Soc. **28.** 633. 1877; 555. 1879. 1880; Ph. M. (5) **10.** 390. 1880. Mac Farlane und L. Playfair, Trans. R. Edinb. Soc. **28.** 679. 1877. J. E. H. Gordon, Ph. M. (5) **6.** 185. 1878. W. Holtz, W. A. **11.** 513. 1880. O. Lehmann, ibid. **11.** 686. 1880. Mac Farlane und Rintoul, Proc. Edinb. R. S. 1881 u. 1882. p. 201. G. Chrystal, ibid. 1882. p. 487. G. Quincke, W. A. **19.** 545. 1883. Emo, Riv. scient. Industr. di Firenze **15.** 67. 1883. †J. B. Baille, A Ch. Ph. (5) **29.** 181. 1883; C. R. **94.** 38. 130. 1883. G. A. Liebig, Ph. M. (5) **24.** 106. 1887; G. Jaumann, W. B. **97.** 765. 1888; W. A. **55.** 658. 1895. †F. Paschen, ibid. **37.** 69. 1889. M. Wolf, ibid. **37.** 306. 1889. J. Freyberg, ibid. **38.** 231. 1889. K. Natterer, ibid. **38.** 663. 1889. A. Schuster, Ph. M. (5) **29.** 182. 1890. †A. Heydweiller, W. A. **40.** 464. 1890; **48.** 213. 1893; **61.** 541. 1897. A. Shand, El. **26.** 518. 1891. J. P. Peace, Pr. R. S. **52.** 99. 1892. O. J. Lodge, A. P. Chattock u. C. Foster, F. 1892. II. 460. A. H. Borgesius, F. 1892. II. 467. W. Siemens, E. Z. 1892. p. 248. C. F. Steinmetz, ibid. 1893. p. 248. J. J. Thomson, Ph. M. **36.** 313. 1893. K. Wesendonck, W. A. **49.** 295. 1893; **9.** 214. 1902. H. Dufour, Arch. Gen. **33.** 272. 1895. P. Cardani, F. 1895. II. p. 550; N. C. (4) **11.** 113. 1900. R. Swyngedauw, C. R. **121.** 118. 195. 1895; **122.** 131. 1052. 1896; **123.** 1264. 1896; **125.** 863. 1897; J. Ph. **6.** 295. 465. 1897. C. E. Skinner u. A. J. Wurts, E. Z. **17.** 525. 1896. N. Collie u. W. Ramsay, Pr. R. S. **59.** 257. 1896. J. Trowbridge, Ph. M. **44.** 285. 1897; **45.** 98. 1898; **46.** 243. 1898. †B. Walter, W. A. **66.** 636. 1898; **68.** 776. 1899. †A. Schuster u. G. A. Hemsalech, Ph. Tr. **193.** 189. 1899. E. Salvioni, E. Z. 1898. p. 839. A. Gray, 1898. Scott, E. Z. 1899. 2. 118. H. Th. Simon, Gött. Nachr. 1899. p. 183. K. R. Johnson, A. Ph. **3.** 461. 1900. J. W. Humphreys, Ph. R. **10.** 311. 1900; **11.** 79. 1900. †A. Orgler, A. Ph. **1.** 159. 1900. †M. Töpler, A. Ph. **2.** 612. 1900; **7.** 477. 1902; **10.** 730. 1903. R. J. Strutt, Pr. R. S. **65.** 446. 1900; Ph. Tr. **193.** 377. 1900. W. Kaufmann, A. Ph. **2.** 170. 1900. R. F. Earhart, Ph. M. (6) **1.** 147. 1901; Ph. R. **15.** 163. 1902. A. Overbeck, W. A. **60.** 193. 1897; **67.** 592. 1899. K. Przibram, W. B. **110.** 960. 1901. Tschegliaef, J. Ph. **1.** 52. 1902. G. A. Hemsalech, ibid. **1.** 76. 1902. E. Lecher, Wien. Anz. 1902. p. 53; A. Ph. **9.** 454. 1902. J. Semenow, C. R. **135.** 1199. 1902; **136.** 926. 1902. †J. Stark, A. Ph. **7.** 919. 1902; **8.** 829. 1902; Ph. Z. **3.** 507. 1902. W. C. Baker, Pr. Cambr. S. **11.** 472. 1902. M. Cantor, A. Ph. **9.** 452. 1902. E. Pasquini, Ph. Z. **4.** 375. 1903. E. Bouty, C. R. **136.** 40. 669. 741. 1646. 1903. W. R. Carr, Pr. R. S. **71.** 374. 1903; Ph. Tr. **201.** 403. 1903. F. Lindemann, Diss. Göttingen 1903; A. Ph. **12.** 1012. 1903.

troden. Ferner ändert sie sich mit der Form und den Dimensionen der Elektroden. Bei kugelförmiger Elektrode wächst sie mit dem Radius; ist die Entladeelektrode eine Spitze, die andere Elektrode eine Platte, so ist die Anfangsspannung um so kleiner, je schärfer die Spitze ist. Weiter hängt die Anfangsspannung vom Abstand der Elektroden ab; wenn dieser wächst, so nimmt sie ebenfalls zu. Die nachstehende Tabelle (nach HEYDWEILLER) gibt die Funkenspannungen (Anfangsspannungen) für Kugeln von verschiedenem Radius r und für verschiedene Elektrodenabstände l für Luft bei 760 mm und 18°.

r in cm	0,25	0,5	1,0	2,5
l in cm	Funkenspannung in Volt			
0,1	4830	4800	4710	—
0,2	8370	8370	8100	—
0,3	11340	11370	11370	—
0,4	13800	14400	14400	—
0,5	15600	17400	17400	18300
0,6	17100	19800	20400	21600
0,7	18300	21900	23100	24600
0,8	18900	24000	26100	27300
0,9	19500	25500	29400	30000
1,0	20100	27000	31200	32700
1,1	20700	—	33300	35700
1,2	21000	—	35400	38400
1,3	21600	—	37200	41100
1,4	21900	—	38700	43800
1,5	22200	—	40200	46200
1,6	—	—	41400	48600

Für kleine Elektrodenabstände l läßt sich in kleinen Variationsintervallen die Anfangsspannung V_a als lineare Funktion von l darstellen:

$$V_a = \alpha + \beta \cdot l \quad .$$

Die Konstante α beträgt mehrere hundert Volt; sie hat zur Folge, daß auch bei kleinen Elektrodenabständen die Selbstentladung eine beträchtliche Spannungsdifferenz beansprucht. Dies rührt daher, daß an der Entladeelektrode auf der mittleren freien Weglänge des positiven Ions eben dessen Ionisierungsspannung zu liegen hat. Den kleinsten Wert hat die Anfangsspannung dann, wenn die Kathode Entladeelektrode ist und die Anode ihr so nahe gerückt ist, daß die mittlere freie Weglänge der positiven Ionen gerade von der Kathode bis zur Anode reicht. Es ist dann

$$V(\lambda_p) = V_0$$

und darum

$$V_a = \Delta V_{mk} \quad ;$$

der kleinste Wert der Anfangsspannung ist darum gleich der Ionisierungsspannung des positiven Ions an der Kathode, also gleich dem normalen Kathodenfall.

Die freie Weglänge (λ_p) der positiven Ionen nimmt zu, wenn der Gasdruck sinkt; in der Gleichung

$$V_a = \Delta V_m \cdot \frac{\Phi_e - \Phi_0}{\Phi_e - \Phi(\lambda_p)}$$

wird $\Phi_e - \Phi(\lambda_p)$ größer, wenn λ_p wächst. Aus diesem Grunde nimmt die Anfangsspannung ab, wenn der Gasdruck verringert wird. Die nachstehende Tabelle (nach ORGLER) gibt für Messingkugeln von 1,25 cm Radius und 18° die Funkenspannung in Volt für verschiedene Gase.

l in cm	0,1			0,5		
p in mm	Luft	Wasserstoff	Stickstoff	Luft	Wasserstoff	Stickstoff
750	4566	2766	4890	17454	9858	18126
650	4062	2481	4398	15468	8805	17200
550	3612	2229	3918	13455	7722	14175
450	3120	1917	3366	11424	6651	12075
350	2616	1614	2841	9339	5463	9954
250	2040	1299	2235	7116	4212	7617
150	1491	993	1605	5848	2871	5175
100	1092	762	1218	3579	2148	3840
60	795	603	—	2505	1554	2691

Wie in § 15 dargelegt wurde, ist die thermische Geschwindigkeit der neutralen Gasmoleküle klein verglichen mit der Geschwindigkeit der ionisierenden Ionen; für deren Bewegung ist daher eine Erniedrigung der Gasdichte durch Erhöhung der Temperatur gleichbedeutend mit einer Erniedrigung derselben durch Druckverminderung. Hieraus erklären sich folgende Tatsachen. Bei konstantem Gasdruck nimmt die Anfangsspannung mit steigender Temperatur entsprechend der Abnahme der Gasdichte ab; bei konstanter Gasdichte, also variablem Druck, ist die Anfangsspannung unabhängig von der Temperatur. Die Anfangsspannung wird kleiner, auch wenn lediglich die Entladeelektrode und das Gas an deren Oberfläche bei konstantem Druck erhitzt wird.

§ 103. **Positive und negative Anfangsspannung.**[1] — Ist die Anode Entladeelektrode, so ist in der Gleichung

$$V_a = \varDelta V_m + V(\lambda_p) - V_0$$

für $\varDelta V_m$ die Ionisierungsspannung ($\varDelta V_{ma}$) der positiven Ionen gegen das Gasinnere zu setzen; wenn die Kathode Entladeelektrode ist, so ist $\varDelta V_m = V_{mk}$, d. h. gleich der Ionisierungsspannung der positiven Ionen gegen das Kathodenmetall zu setzen. Ist die Entladeelektrode positiv, so heißt die Anfangsspannung positiv, dagegen negativ bei negativer Ladung der Entladeelektrode. Die positive (V_{ap}) bezw. negative (V_{an}) Anfangsspannung wird durch folgende Gleichungen definiert:

$$V_{ap} = \varDelta V_{ma} + V(\lambda_p) - V_0 \quad \text{bezw.} \quad V_{an} = \varDelta V_{mk} + V(\lambda_p) - V_0$$

oder

$$V_{ap} = \varDelta V_{ma} \cdot \frac{\Phi_e - \Phi_0}{\Phi_e - \Phi(\lambda_p)} \quad \text{bezw.} \quad V_{an} = \varDelta V_{mk} \cdot \frac{\Phi_e - \Phi_0}{\Phi_e - \Phi(\lambda_p)} \quad .$$

Nun ist $\varDelta V_{ma}$ unabhängig von dem Elektrodenmetall, lediglich abhängig von der Gasart, dagegen ist der normale Kathodenfall $\varDelta V_{mk}$ abhängig von Metall- und Gasart. Aus diesem Grunde ist die positive Anfangsspannung unabhängig von dem Elektrodenmetall, dagegen ist die negative Anfangsspannung von dem Metall der Kathode abhängig und zwar

[1] M. FARADAY, Exp. Res. Ser. **13.** § 1480. 1493. 1838. BELLI, Bibl. Italiana **36.** 280. A. GAUGAIN, A. Ch. Ph. **8.** 108. 1866. G. WIEDEMANN und RÜHLMANN, P. A. **145.** 235. 364. 1872. A. RIGHI, N. C. **16.** 89. 1876. K. W. RÖNTGEN, Gött. Nachr. 1878. p. 396. W. DE LA RUE und H. W. MÜLLER, Ph. Tr. **169.** 55. 1878. W. HOLTZ, W. A. **11.** 513. 1880. MAC FARLANE, Ph. M. **10.** 402. 1880. †E. BICHAT, Ass. Franc. Nancy **15.** 243. 1886. F. PASCHEN, W. A. **37.** 76. 1889. A. H. BORGESIUS, Diss. Groningen 1892. A. HEYDWEILLER, W. A. **48.** 213. 1893. A. OVERBECK, ibid. **60.** 193. 1897. J. PRECHT, ibid. **66.** 1014. 1898. E. WARBURG, ibid. **67.** 7. 1899; A. Ph. **2.** 295. 1900. H. SIEVEKING, A. Ph. **1.** 299. 1900. F. TAMM, ibid. **6.** 277. 1901. †J. STARK, Ph. Z. **3.** 504. 1902.

ist sie um so größer, je größer an dem Metall der normale Kathodenfall ist.

Bestimmt man für eine und dieselbe Entladeelektrode unter sonst konstanten Verhältnissen die positive und die negative Anfangsspannung und bildet das Verhältnis V_{ap}/V_{an}, so ergibt die Theorie und die Beobachtung folgendes. Das Verhältnis V_{ap}/V_{an} ist gleich dem Verhältnis $(\Delta V_{ma}/\Delta V_{mk})$ der Ionisierungsspannungen des positiven Ions gegen das Gasinnere und gegen das Kathodenmetall; es ist unabhängig vom Gasdruck und der Form und Entfernung der Elektroden, dagegen abhängig von der Art des Gases und des Metalles der Entladeelektrode; es ist immer größer als Eins. Da die positive Anfangsspannung demnach größer ist als die negative, so wird bei symmetrisch angeordneten und kongruenten Elektroden immer die Kathode zur Entladeelektrode. Die Anode läßt sich nur dadurch zur Enladeelektrode machen, daß man an ihr den Spannungsabfall größer macht als an der Kathode, indem man ihr eine stärkere Krümmung als dieser gibt, beispielsweise indem man als Anode eine kleine Kugel oder eine Spitze, als Kathode eine große Kugel oder eine Platte nimmt.

An Platin in Luft ergab sich das Verhältnis von positiver zu negativer Anfangsspannung zu 1,3 (nach TAMM). Setzt man den normalen Kathodenfall an Platin gleich 340 Volt, so berechnet sich hieraus als Anodenfall des positiven Spitzenstromes, also die Ionisierungsspannung gegen das Luftinnere $\Delta V_{ma} = 442$ Volt (vgl. § 82). Die nachstehende Tabelle (nach PRECHT) läßt trotz der nicht sehr genauen Messungen die Konstanz des Verhältnisses der Anfangsspannungen bei variablem Abstand erkennen. Bei der Bestimmung der positiven Anfangsspannung hat man sich zu vergewissern, ob man in der Tat eine von der Anode ausgehende Entladung hat.

Elektroden-abstand	A_p	A_n	$\frac{A_p}{A_n}$
5 cm	3600	2800	1,29
10 „	4000	3100	1,29
15 „	4200	3300	1,27
20 „	4400	3500	1,26
25 „	4500	3600	1,25
325 „	5000	3800	1,31

§ 104. **Partialentladungen; Vorschaltung einer Funkenstrecke.**[1] — Bei der Selbstentladung mag die ganze an den Elektroden liegende Elektrizitätsmenge so schnell zu den Eintrittsstellen der elektrischen Strömung in das Gas fließen, daß sie zum größten Teil abgeströmt ist, bevor die Elektrodenspannung wieder steigt. Dann kommt nur ein einziger Funke zustande. Zweitens mag die unmittelbar an den Eintrittsstellen liegende Ladung so schnell abströmen, daß die Selbstentladung erlischt, bevor die übrige an den Elektroden liegende Elektrizitätsmenge den Entladestellen zuströmen kann. Dieses geschieht aber dann nach dem Erlöschen der Strömung, die Elektrodenspannung steigt dann wieder, bis abermals Selbstentladung eintritt. Dieser Vorgang kann sich mehrmals wiederholen; die Selbstentladung besteht dann in einer Reihe rasch aufeinander folgender Partialentladungen. Diese unterscheiden sich in der Regel

[1] J. C. POGGENDORFF, P. A. **126**. 58. 1865; **132**. 112. 1867; **137**. 451. 1869; **139**. 341. 1870. G. WIEDEMANN, ibid. **158**. 252. 1876. G. JAUMANN, W. B. **97**. 765. 1888. A. HEYDWEILLER, W. A. **38**. 534. 1889. A. RIGHI, Mem. Bol. **1**. 1891; **2**. 1892. F. CAMPANILE u. E. STROMEI, N. C. **4**. 5. 1896. A. WINKELMANN, A. Ph. **2**. 757. 1900. H. TH. SIMON, Ph. Z. **4**. 737. 1903.

durch die Momentan- und Integralstromstärke und die momentane und mittlere Elektrodenspannung.

Wir betrachten noch kurz den in der Praxis vorkommenden Fall, daß vor eine Strecke verdünnten Gases, z. B. vor eine Röntgenröhre, eine Funkenstrecke in atmosphärischer Luft geschaltet ist. Bei Abwesenheit der Funkenstrecke tritt in dem verdünnten Gase bei einer bestimmten Elektrodenspannung, der Anfangsspannung für das verdünnte Gas, Selbstentladung ein. Diese Anfangsspannung ist nun kleiner als diejenige der Selbstentladung in der vorgeschalteten Funkenstrecke. Ist also diese vorhanden, so tritt in dem Stromkreise so lange keine Entladung ein, als die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden im dichten Gase kleiner ist als die zugehörige Anfangsspannung. Tritt sie aber bei Steigerung der Elektrodenspannung schließlich ein, so stellt sich in der Strecke des dichten Gases ein elektrischer Funke her; da dessen Elektrodenspannung in der Bogenstromphase klein ist, so kann der größte Teil der vorhandenen Spannungsdifferenz auf die Strömung durch das verdünnte Gas sich legen. In diesem wird dann die Stromstärke, der Kathodenfall und die Kathodenstrahlgeschwindigkeit größer als ohne Vorschaltung einer Funkenstrecke.

DRITTER TEIL.

Wanderung der Ionen und Ionenkonstanten.

I. Das Ohmsche Gesetz in Gasen.[1]

§ 105. **Art der elektrischen Strömung in Gasen.** — Das Ohmsche Gesetz hat zur Voraussetzung, daß die Geschwindigkeit der Ionen proportional der örtlichen sie treibenden Kraft sei. In Flüssigkeiten und festen Körpern erfahren die Ionen bei ihrer Bewegung eine so große Reibung, daß jene Voraussetzung erfüllt ist, daß also in allen Fällen das Ohmsche Gesetz gilt. In Gasen dagegen ist schon bei normalem Druck die Reibung der Gasionen bei ihrer Bewegung viel kleiner als in Flüssigkeiten und infolge Erniedrigung des Gasdruckes kann sie so kleine Werte annehmen, daß die Geschwindigkeit der Ionen nicht mehr proportional der örtlichen Kraft gesetzt werden darf. Für einen Teil der elektrischen Strömungen in Gasen gilt demnach das Ohmsche Gesetz, für den übrigen gilt es nicht mehr. Im letzten Falle ist die Geschwindigkeit der Ionen in einem Punkte nicht mehr eine Funktion der örtlichen Kraft, sondern der bis dahin frei durchlaufenen Spannungsdifferenz; man betrachtet nicht mehr wie bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes die gesamte Strömung in einem Querschnitt, sondern das einzelne positive und negative Ion. Die Bewegung der Ionen, welche dem Ohmschen Gesetz nicht mehr gehorchen und sich dank der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz wie Strahlen von Masse und Elektrizität verhalten, ist im nächsten Teile (Ionenstrahlen) behandelt. Der vorliegende Teil hat die Strömung der Ionen zum Gegenstand, insofern sie nach Maßgabe des Ohmschen Gesetzes sich bewegen.

§ 106. **Formen des Ohmschen Gesetzes, scheinbare Abweichung.** — Es bezeichne I_p die Stromstärke, n_p die spez. Ionenzahl (Zahl der Ionen in der Volumeneinheit), v_p die spez. Geschwindigkeit (Geschwindigkeit unter der Feldstärke Eins) der positiven Ionen, analoge Bezeichnungen (I_n, n_n, v_n) mögen für die nega-

[1] H. Hertz, W. A. **19.** 807. 1881. Sv. Arrhenius, ibid. **42.** 53. 1891. E. Marx, A. Ph. **2.** 798. 1900. J. Stark, ibid. **5.** 90. 793. 1901; **7.** 932. 1902; Naturw. Rev. **16.** 1901.

tiven Ionen gelten, I_g für die gesamte Stromstärke; die Kraft X auf die Ionen werde zerlegt in das Spannungsgefälle $-\frac{dV}{dx}$ und die innere elektrische Triebkraft e_i. Das Ohmsche Gesetz hat dann für einen Leiter vom Querschnitt Eins folgende Differentialform:

$$I_g = I_p + I_n = -\varepsilon \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \left(\frac{dV}{dx} - e_i\right) = -\lambda \cdot \left(\frac{dV}{dx} - e_i\right) .$$

Die Größe

$$\lambda = \varepsilon \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n)$$

ist die spez. Leitfähigkeit. In der vorstehenden Form gilt das Gesetz für die Strömung durch den einzelnen Querschnitt. Für das Leiterstück (x_1, x_2) erhält man durch Integration das Gesetz in der Integralform:

$$I_g \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\lambda} = I_g \cdot R = V_1 - V_2 + \int_{x_1}^{x_2} e_i \cdot dx = V_1 - V_2 + E_i .$$

Die Größe

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\lambda}$$

ist der Widerstand des Leiterstückes,

$$E_i = \int_{x_1}^{x_2} e_i \cdot dx$$

die in ihm enthaltene innere elektromotorische Kraft.

Man hat das Ohmsche Gesetz an flüssigen und festen Leitern in der Form

$$I_g = \frac{V_1 - V_2}{R}$$

geprüft und I proportional der Spannungsdifferenz $V_1 - V_2$, also R konstant gefunden. Prüft man das Gesetz in dieser Weise für Gase, so ergibt sich jene Proportionalität in vielen Fällen nicht. Man darf indes daraus nicht auf eine Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes schließen; vielmehr ist bei Gasen häufig der Widerstand R nicht mehr konstant, sondern eine Funktion der Stromstärke infolge davon, daß durch die elektrische Strömung eine merkliche Anzahl von Ionen aus dem Gase an die Elektroden abgeschieden und dadurch die Ionisation erniedrigt wird.

§ 107. **Gültigkeitsgrenze des Ohmschen Gesetzes, Kraft- und Stromlinien.** — Wenn in der Bewegungsrichtung der Ionen die Größe der diese treibenden Kraft räumlich sich ändert, und wenn ihre Abnahme ΔX_λ auf der freien Weglänge der Ionen groß ist, so findet folgendes statt. Es treten die Ionen aus dem Querschnitt großer Kraft mit großer Geschwindigkeit in den Querschnitt kleinerer Kraft über; sie besitzen also hier eine größere Geschwindigkeit als der örtlichen Kraft entspricht; es gilt darum das Ohmsche Gesetz nicht mehr. Als Grenze für dessen Gültigkeit läßt sich demnach die Bedingung aufstellen, daß das Verhältnis $\Delta X_\lambda / X_\lambda$ einen kleinen Wert besitzen muß. Diese Bedingung ist vor allem an der Kathode des Glimmstromes nicht erfüllt; denn hier fällt auf der kurzen Strecke des Kathodendunkelraumes, der freien Weglänge der positiven Ionen, die elektrische Kraft von einem hohen Wert an der Kathode auf einen niedrigen in der negativen Glimmschicht. An der Kathode des Glimmstromes treten dann auch negative und positive Ionenstrahlen auf, die sich dem Ohmschen Gesetz nicht fügen.

Solange für eine Strömung das Ohmsche Gesetz gilt, fallen in ihr die Linien des Ohmschen Stromes mit den Linien der Kraft zusammen; jene können sich ebensowenig wie diese durchschneiden. Bei Ungültigkeit des Gesetzes trifft dies jedoch nicht mehr zu; die Linien der Ionenstrahlen weichen im allgemeinen von den Kraftlinien ab und können sie durchkreuzen.

II. Leitfähigkeit.

§ 108. **Allgemeines über Ionenkonstanten.** — Die spez. Ionenzahlen n_p, n_n, die spez. Ionengeschwindigkeiten v_p, v_n und die spez. Leitfähigkeit $\lambda = \varepsilon \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n)$ sind charakteristisch für ein Gas bei gegebenen Umständen, man nennt sie Ionenkonstanten. Die Angabe der spez. Ionengeschwindigkeiten und der Leitfähigkeit hat nur bei Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes Sinn; dagegen ist die Ionenladung eine unveränderliche Konstante und auch die Ionenzahl behält bei Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes ihre Bedeutung.

Wenn und wo in diesem Artikel von spez. Ionengeschwindigkeit und Leitfähigkeit gesprochen wird, ist immer Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes angenommen.

§ 109. **Methoden zur Bestimmung der Leitfähigkeit.** — Gilt in einem Querschnitt das Ohmsche Gesetz, so läßt sich die spez. Leitfähigkeit nach der Formel berechnen:

$$\lambda = - \frac{I_q}{q \cdot \left(\frac{dV}{dx} - e_i \right)} .$$

Ist keine innere Triebkraft vorhanden, so gilt

$$\lambda = - \frac{I_q}{q \cdot \frac{dV}{dx}} .$$

Diese Methode, die Leitfähigkeit durch Messung von Stromstärke, Spannungsgefälle und Querschnitt zu bestimmen, kann auf unselbständige Strömungen bei höheren Gasdrucken und kleinen Werten des Spannungsgefälles angewendet werden. Denn in diesen Fällen gilt das Ohmsche Gesetz, dazu sind die inneren Triebkräfte klein, die infolge der Ionendiffusion an den Elektroden auftreten. Auch läßt sich die vorstehende Methode auf die ungeschichtete positive Lichtsäule anwenden, da in dieser das Spannungsgefälle räumlich konstant ist.

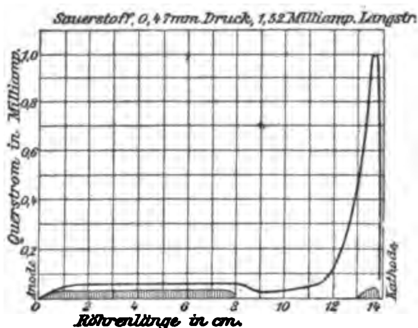
Die Leitfähigkeiten in unselbständigen Strömungen lassen sich durch Messung der Stromstärken dann miteinander vergleichen, wenn man unter gleichen geometrischen Verhältnissen der Strombahn die an die Elektroden gelegte elektromotorische Kraft klein wählt; dann ist nämlich die Stromstärke umgekehrt proportional dem Widerstand.

Zur Vergleichung der Leitfähigkeiten in verschiedenen Querschnitten einer Strömung dient die Methode der Querströme.[1] Ein langes leitendes Rechteck sei von einem elektrischen Strome durchflossen, dieser habe seine Schmalseiten zu Elektroden. Die Stromlinien laufen dann parallel den Langseiten, die Niveaulinien der Spannung sind Gerade, die auf jenen senkrecht stehen. Auf einer Niveaulinie seien zwei Punkte ausgewählt, die einander nahe liegen und gleichen

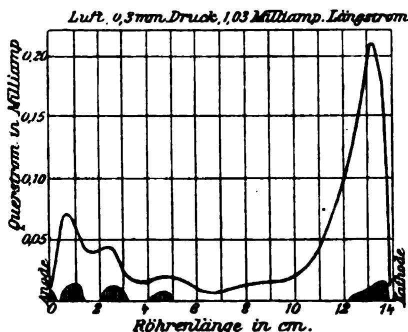
[1] W. Hittorf, W. A. **7.** 614. 1879. W. Giese, ibid. **17.** 253. 1882. H. Hertz, ibid. **19.** 813. 1883. A. Schuster, Pr. R. S. **42.** 275. 1887. Sv. Arrhenius, W. A. **32.** 545. 1887. E. Wiedemann u. H. Ebert, ibid. **35.** 220. 1888. C. A. Mebius, ibid. **59.** 545. 1896. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, ibid. **62.** 460. 1897. †J. Stark, ibid. **68.** 942. 1899; A. Ph. **2.** 64. 1900; **3.** 492. 1900; Ph. Z. **1.** 431. 439. 1900. †H. A. Wilson, Ph. M. (5) **49.** 514. 1900.

Abstand von der Mittellinie des Rechteckes haben. Werden diese Punkte oder Querelektroden, wie sie heißen mögen, durch ein Galvanometer verbunden, so zeigt dieses keinen Ausschlag, auch wenn das Rechteck von einem Strom durchflossen ist. Werden die Querelektroden durch eine Quelle kleiner elektromotorischer Kraft und ein Galvanometer verbunden, so zeigt dieses einen Strom an, dessen Stärke unabhängig ist von dem Längsstrome. Aus diesem Grunde kann die Stärke des Querstromes als Maß für die Leitfähigkeit in der Nähe seiner Elektroden dienen. Ordnet man die Querelektroden verschiebbar im Längsstrome an, so kann man die Leitfähigkeiten in dessen einzelnen Querschnitten miteinander vergleichen.

§ 110. **Räumliche Variation der Leitfähigkeit und Ionenzahl.** — Die Methode der Querströme hat über die räumliche Verteilung der Leitfähigkeit im Glimmstrome für eine kleine elektromotorische Kraft des Querstromes folgendes ergeben; da die spez. Ionengeschwindigkeiten innerhalb derselben Strömung als



Figur 208.



Figur 209.

räumlich konstant betrachtet werden können, so trifft das, was für die Leitfähigkeit gilt, auch für die Ionenzahl zu. Beide sind in den leuchtenden Räumen größer als in den benachbarten dunklen, so in den positiven Schichten größer als in den dunklen, am größten in der negativen Glimmschicht, am kleinsten im dunklen Kathodenraum; hiervon geben die Figuren 208 und 209 (nach H. A. Wilson) eine Anschauung.

Untersucht man eine unselbständige Strömung mittels der Methode der Querströme auf die räumliche Verteilung der Leitfähigkeit und Ionenzahl, so findet man diese im Gasinnern konstant, in der Nähe der Elektroden dagegen räumlich variabel und kleiner hier als dort und zwar an der Kathode viel kleiner als an der Anode; unter sonst gleichen Umständen ist die Ionisation an der Kathode um so kleiner, je größer die Stärke des Längsstromes ist.

§ 111. **Leitfähigkeit in der ungeschichteten positiven Lichtsäule.**[1] — Für die ungeschichtete positive Lichtsäule läßt sich die Leitfähigkeit aus der Stromdichte und dem Spannungsgefälle berechnen. Sie nimmt mit wachsender Stromdichte zu, sowohl wenn die Stromstärke vergrößert, als wenn der Querschnitt verkleinert wird. Bezeichnet j die Stromdichte und sind a und b Konstanten, so läßt sich setzen

$$\lambda = \frac{j}{a - b \cdot j} .$$

Die Größe b ist um so kleiner, je kleiner der Querschnitt ist, in weiten Röhren

[1] W. Hittorf, W. A. **20.** 705. 1883. Th. Homén, ibid. **26.** 55. 1885; **38.** 172. 1889. E. Riecke, ibid. **63.** 226. 1897. †J. Stark, A. Ph. **4.** 215. 1901.

ist die Leitfähigkeit angenähert proportional der Stromdichte. Bei gleicher Stromdichte ist in engen Röhren die Leitfähigkeit kleiner als in weiten.

Die Leitfähigkeit eines Gases in der positiven Lichtsäule ist wie die nachstehende Tabelle zeigt, stark veränderlich mit dem Drucke; sie nimmt zu, wenn dieser sinkt; in großen Querschnitten ist sie angenähert umgekehrt proportional dem Gasdruck.

Querschnitt 1,766, Stromdichte 0,565.

Druck	Leitfähigkeit 10^6		Verhältnis
	Wasserstoff	Stickstoff	
8	4,84	3,57	1,35
7	5,38	3,99	1,35
6	6,14	4,51	1,36
5	7,11	5,17	1,37
4	8,76	6,03	·1,45

Um die Leitfähigkeiten verschiedener Gase miteinander vergleichen zu können, müssen sie auf die gleiche Stromdichte, den gleichen Querschnitt und Druck bezogen werden. Es empfiehlt sich, als Normalwerte dieser Größen mittlere Werte zu wählen. Bei 2 cm^2 Querschnitt, 4 mm Druck, 1 Milliampère Stromdichte ist die spez. Leitfähigkeit (in Ohm^{-1} cm^{-1})

des Stickstoffs . . $11{,}28 \cdot 10^{-6}$
des Wasserstoffs . $17{,}29 \cdot 10^{-6}$.

§ 112. **Leitfähigkeit in Flammen.**[1] — Um die Leitfähigkeiten einer Flamme unter verschiedenen Verhältnissen wenigstens angenähert zu vergleichen, kann man als Maß der Leitfähigkeit die Stromstärken benutzen, die man in verschiedenen Fällen für die gleiche elektromotorische Kraft bei gleichem Abstand, gleicher Temperatur und Größe der Elektroden erhält. Hierbei ist der Einfluß verschiedener Substanzen in der Flamme auf die Elektrodenoberfläche in folgender Weise auszuschalten. Die Anode und die Kathode tauchen je in eine Flamme, welcher Salzdampf durch einen Zerstäuber zugeführt wird. Die zwei Elektrodenflammen sind durch eine oder mehrere Mittelflammen verbunden; in diese werden durch einen zweiten Zerstäuber die zu untersuchenden Substanzen der Reihe nach eingeführt, während die Verhältnisse an den Elektroden konstant bleiben. Als Kathode verwendet man hierbei zweckmäßig Calciumoxyd auf einem Platindraht, um einen kleinen kathodischen Widerstand zu erhalten (§ 58).

Die Leitfähigkeit der nichtleuchtenden Bunsenflamme ist geringer als diejenige der leuchtenden Kohlenstoffflamme; welchen Anteil die festen glühenden Kohlenstoffteilchen an der Leitung nehmen, ist noch nicht aufgeklärt. Die Leitfähigkeit der Bunsenflamme ist in verschiedenen Teilen verschieden groß; am größten ist sie am Orte der höchsten Temperatur.

Die Dämpfe chemischer Verbindungen in der Bunsenflamme besitzen je nach ihrer Natur verschiedene Leitfähigkeiten. Dämpfe von Wasserstoffverbindungen,

[1] H. BUFF, Am. Chem. Pharm. **80.** 1. 1851. E. BECQUEREL, A. Ch. Ph. (3) **39.** 359. 1853; **42.** 109. 1854. C. MATTEUCCI, Ph. M. (4) **8.** 400. 1854. W. HITTORF, P. A. **136.** 230. 1869; P. A. Jubelbd. 1874. 437. R. HOPPE, W. A. **2.** 83. 1877. †W. GIESE, ibid. **17.** 1. 236. 519. 1882. SV. ARRHENIUS, ibid. **42.** 18. 1891. A. DE HEMPTINNE, Z. Ph. Ch. **12.** 244. 1893; **39.** 345. 1901. F. BRAUN, ibid. **13.** 155. 1894. MC CLELLAND, Ph. M. **46.** 29. 1898. K. v. WESENDONCK, W. A. **66.** 121. 1898. H. SMITHELLS, H. M. DAWSON u. H. A. WILSON, Pr. R. S. **64.** 142. 1899. H. A. WILSON, Ph. Tr. **142.** 499. 1899. E. WARBURG, A. Ph. **2.** 305. 1900. E. MARX, A. Ph. **2.** 774. 1900. F. L. TUFTS, Ph. Z. **5.** 76. 1904.

so von Säuren, erhöhen die Leitfähigkeit der reinen Flamme nur sehr wenig. Dies gilt auch von Ammoniak und Ammoniumverbindungen; jenes verbrennt nämlich zu Wasser und Stickstoff und diese zerfallen in Ammoniak und Säure.

Die Verbindungen von Natrium, Kalium, Lithium, Rubidium und Cäsium besitzen in der Bunsenflamme eine relativ große Leitfähigkeit. Die Erhöhung der Leitfähigkeit der Bunsenflamme durch die Salze der genannten Metalle rührt daher, daß deren Atome in größerer Zahl bei der hohen Temperatur elektrisch dissoziiert sind. Die positiven Ionen sind die Reste der ionisierten Metallatome (sie mögen sich zum Teil in Molionen verwandeln). Die negativen sind die freigewordenen negativen Elektronen. Die negativen Ionen sind demnach für alle genannten Metalle unabhängig vom Säureradikal, nämlich negative Elektronionen. Hieraus erklärt sich die Beobachtung, daß verschiedene Salze eines und desselben Metalles bei gleicher Konzentration (in Äquivalenten) gleich gut leiten. Die Leitfähigkeit ist nahezu proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration; sie ist bei den Alkalien um so größer, je größer das Atomgewicht des Metalles ist.

Die Leitfähigkeit der Dämpfe von Erdalkalien ist kleiner als diejenige der Alkalien, aber größer als die Leitfähigkeit von Salzen schwerer Metalle. Setzen wir die Leitfähigkeit des reinen Wassers in der Bunsenflamme gleich 1, so sind bei gleicher Konzentration die Leitfähigkeiten der Chloride von Kalium, Natrium, Calcium, Kupfer bezw. 20, 7, 3, 2 (nach Tufts).

Durch Einführung von Chloroform, Salzsäure, Chlor oder Phosphor wird die Leitfähigkeit von Salzdämpfen verringert; gleichzeitig wird auch die Lichtemission der Volumeneinheit kleiner.

III. Ionengeschwindigkeit.

§ 113. **Allgemeines über spez. Ionengeschwindigkeiten.** — Die spez. positive und negative Ionengeschwindigkeit v_p bezw. v_n ist durch die Gleichung definiert

$$V_p = v_p \cdot X \quad \text{bezw.} \quad V_n = v_n \cdot X \quad ;$$

hierin bedeutet V die Geschwindigkeit des Ions, X die Feldstärke (Kraft auf die Elektrizitätsmenge Eins); die spez. Geschwindigkeit ist demnach die Geschwindigkeit des positiven bezw. negativen Ions unter der Kraft (Feldstärke) Eins.

Die spez. Ionengeschwindigkeiten haben einen verschiedenen Wert, je nach der Definition der Kraft; im folgenden werden sie für das in Volt auf 1 cm ausgedrückte Spannungsgefälle angegeben. Um die sogenannten absoluten Beweglichkeiten, d. h. die Geschwindigkeiten für das Spannungsgefälle Eins im absoluten elektromagnetischen Maße zu erhalten, hat man die angegebenen Werte mit 10^{-8} zu multiplizieren; um die spez. Geschwindigkeiten für das Spannungsgefälle im elektrostatischen Maße zu erhalten, hat man die gegebenen Werte mit 300 zu multiplizieren.

Vorausgenommen sei die Bemerkung, daß die spezifischen Geschwindigkeiten der Ionen in Gasen beträchlich größer sind als in Flüssigkeiten. Die größte spezifische Geschwindigkeit in Wasser besitzt das Wasserstoffion; sie beträgt $2{,}94 \cdot 10^{-3}$ cm·sec^{-1} für 1 Volt auf 1 cm. Die spezifische Geschwindigkeit der Wasserstoffionen in Wasserstoffgas beträgt bei 760 mm Druck 5,67 cm·sec^{-1}.

§ 114. **Spez. Ionengeschwindigkeit, Diffusionskoeffizient, freie Weglänge, Masse der Ionen.**[1] — Die nachstehenden Beziehungen gelten ebensowohl für die positiven wie für die negativen Ionen. Die Gleichungen sind zunächst für

---

[1] A. P. Chattock, Ph. M. **48**. 417. 1899. E. Riecke, Gött. Nachr. 1903. Heft 2. P. Langevin, A. Ch. Ph. **28**. 485. 1903.

die positiven Ionen abgeleitet; man erhält sie für die negativen Ionen, indem man in ihnen den Index p durch n ersetzt.

Es sei v_p die spez. Ionengeschwindigkeit in elektrostatischem Maße, es bedeutet also die Geschwindigkeit, welche das positive Ion unter der Feldstärke Eins, also unter der Kraft ε annimmt.

m_p bezeichne die Masse der positiven Ionen, welche in der Richtung x durch die Einheit des Querschnittes in der Zeiteinheit diffundiert, μ_p die Masse des einzelnen Ions, n_p die spez. positive Ionenzahl. Es gilt dann

$$m_p = - k_p \cdot \mu_p \cdot \frac{d n_p}{d x} \quad .$$

Die Konstante k_p ist hierin der Diffusionskoeffizient der positiven Ionen. Statt der vorstehenden Formel läßt sich auch setzen

$$m_p = - \mu_p \cdot v_p{}' \cdot \frac{d P_p}{d x} \quad .$$

Hierin ist P_p der Partialdruck der positiven Ionen, $v_p{}'$ die Geschwindigkeit unter der mechanischen Kraft Eins. Durch Division beider Formeln erhält man

$$v_p{}' = k_p \frac{d n_p}{d P_p} \quad ,$$

Da $v_p{}'$ und k_p Konstanten sind, so darf man

$$\frac{d n_p}{d P_p} = \frac{n_p}{P_p}$$

setzen, es ist also

$$v_p{}' = k_p \cdot \frac{n_p}{P_p} \quad .$$

Die Geschwindigkeit des Ions unter der Kraft ε ist $v_p{}' \cdot \varepsilon$ oder auch gleich v_p. Es gilt darum

$$(1) \qquad v_p = k_p \cdot \varepsilon \cdot \frac{n_p}{P_p} \quad .$$

Ist v_p auf Volt $\times$ cm^{-1} bezogen, so gilt

$$v_p = \frac{k_p \cdot \varepsilon}{300} \cdot \frac{n_p}{P_p} \quad .$$

Zwischen der spez. Ionengeschwindigkeit v_p (elektrostatisches Maß), mittlerer freier Weglänge λ_p, molekularer Geschwindigkeit u_p und der Masse μ_p läßt sich folgende Beziehung (RIECKE) aufstellen:

$$(2) \qquad v_p = \frac{2}{3} \frac{\lambda_p \cdot \varepsilon}{\mu_p \cdot u_p} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\lambda_p \cdot \varepsilon \cdot u_p}{\mu_p \cdot u_p^2} \quad .$$

Ferner gilt für den Partialdruck

$$P_p = \frac{1}{3} n_p \cdot \mu_p \cdot u_p^2 \quad .$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$v_p = \frac{2}{9} \lambda_p \cdot u_p \cdot \varepsilon \cdot \frac{n_p}{P_p}$$

oder

$$(3) \qquad k_p = \frac{2}{9} \lambda_p \cdot u_p \quad .$$

Bezeichnet λ_m die mittlere freie Weglänge der neutralen Gasmoleküle, u_m ihre molekulare Geschwindigkeit, d_m ihren Durchmesser, d_p denjenigen des positiven Ions, n_m die spez. Zahl der neutralen Gasmoleküle, so erhält man durch eine Modifikation einer von MAXWELL abgeleiteten Formel:

$$\frac{1}{\lambda_m} = \pi \cdot n_m \cdot d_m^2 \sqrt{2} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\lambda_p} = \frac{\pi}{4} n_m \cdot (d_m + d_p)^2 \sqrt{\frac{u_m^2 + u_p^2}{u_p^2}}$$

Durch Kombination ergibt sich:

(4) $$\frac{\lambda_p}{\lambda_m} = \frac{4\sqrt{2}}{\left(1 + \frac{d_p}{d_m}\right)^2} \sqrt{\frac{u_p}{u_m^2 + u_p^2}} \quad .$$

Außerdem gilt $\mu_p \cdot u_p^2 = \mu_m \cdot u_m^2$. Sind u_m, λ_m, k_p bekannt, so lassen sich für verschiedene Werte des Verhältnisses d_p/d_m die zugehörigen Werte von λ_p, u_p und μ_p berechnen. Die Annahme, daß die Dichte, Verhältnis zwischen Masse und Volumen, für die Ionen ebenso groß sei wie für die neutralen Moleküle, liefert einen bestimmten Wert des Verhältnisses d_p/d_m und das Verhältnis μ_p/u_m.

Für die normale Ionisation bei Atmosphärendruck ergab die vorstehende Rechnung (RIECKE) für die Ionen in Luft

$d_p/d_m = 1{,}42$	$d_n/d_m = 1{,}27$
$\mu_p/\mu_m = 2{,}9$	$\mu_n/\mu_m = 2{,}0$
$u_p = 28\,100$ cm·sec^{-1}	$u_n = 38\,600$ cm·sec^{-1}
$\lambda_p = 4{,}4 \cdot 10^{-6}$ cm	$\lambda_n = 5{,}6 \cdot 10^{-6}$

§ 115. **Geschwindigkeit von Ionen in Gasen mit normaler Ionisation, elektrische Methoden.** — Ist die Geschwindigkeit (Temperatur) der neutralen Gasmoleküle nicht groß und erlangen auch die Ionen in ihnen durch das elektrische Feld keine sehr große Geschwindigkeit, so ist sowohl das positive wie das negative Ion in dem Gase ein Molion und dessen Art ist unabhängig von der Art der Ionisierung, mag diese durch ultraviolette, Röntgen-, Becquerelstrahlen oder durch Ionenstoß erfolgen. Normale Ionisation besitzt ein Gas dann, wenn die Ionen aus seinen Molekülen selbst gewonnen und nicht von außen her aus einem anderen Gase heraus eingeführt sind. Doch sei hierher auch der Fall gezählt, daß ein Gas Ionen durch lichtelektrische Zerstreuung gewonnen hat; die negativen Elektronen, welche sich in diesem Falle in das Gas hineinbegeben, sind identisch mit denjenigen, welche aus den Gasmolekülen selbst erzeugt werden könnten; sie bilden darum gleichartige negative Molionen im Gase.

Die Summe der Geschwindigkeiten[1] kann bei Gasen, die durch Röntgen-, Becquerel- oder ultraviolette Strahlen ionisiert werden, auf folgende Weise ermittelt werden. Der Abstand zwischen den Elektrodenplatten sei l, die Spannungsdifferenz V; I sei die Sättigungsstromstärke, i diejenige für die Spannung V, T die Zeit, während welcher nach Aufhören der Strahlung die Zahl der Ionen auf die Hälfte sinkt. Wie sich zeigen läßt, gilt dann

$$\frac{i}{\sqrt{I(I-i)}} = \frac{V \cdot (v_p + v_n) \cdot T}{l^2}$$

oder für einen kleinen Wert von i/I:

$$\frac{i}{I} = \frac{V \cdot (v_p + v_n) \cdot T}{l^2} \quad .$$

Die Größen i/I, V, l und T können experimentell bestimmt werden.

[1] E. RUTHERFORD, Ph. M. **44**. 429. 1897.

Die Methode der Stromvergleichung[1] liefert das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten. Man kann eine Gaspartie haben, die stark ionisiert und von wenig ionisiertem Gase umgeben ist. Stellt man einer solchen ionisierten Gaspartie eine Elektrode gegenüber, so daß sie in dem wenig ionisierten Gase sich befindet, bringt man weiter in unmittelbarer Nähe des Ionisationsgebietes oder in dieses hinein eine zweite Elektrode und legt zwischen die zwei Elektroden eine Spannungsdifferenz, so erhält man einen elektrischen Strom, in dessen Bahn in der Hauptsache nur Ionen des einen Vorzeichens wandern. Ist die Ionisation der ionisierten Gaspartie groß, so kann man annehmen, daß in der betrachteten unipolaren Strömung die räumliche Dichte der Ladung ($\varrho_p = n_p \cdot \varepsilon$ bezw. $\varrho_n = n_n \cdot \varepsilon$) zwischen Ionisationsgebiet und der außerhalb liegenden Elektrode für die positive Strömung ebenso groß ist, wie für die negative ($\varrho_p = \varrho_n = \varrho$). Es gilt dann

$$i_p = \varrho \cdot v_p \cdot X_p \quad \text{bezw.} \quad i_n = \varrho \cdot v_n \cdot X_n \quad ;$$

hieraus folgt

$$\frac{v_n}{v_p} = \frac{i_n \cdot X_p}{i_p \cdot X_n} \quad .$$

Durch Messung von Stromstärke und Spannungsgefälle erhält man also das Verhältnis der Ionengeschwindigkeiten.

Die im folgenden angedeutete Wechselstrommethode[2] läßt sich lediglich auf den Fall anwenden, daß sich die Ionen unmittelbar an der Oberfläche einer Elektrode bilden, so auf den Fall lichtelektrischer Zerstreuung. Eine Metallplatte ist einem Drahtnetz gegenübergestellt; jene ist durch dieses hindurch ultraviolett belichtet. Die Platte ist geerdet, bezw. an ein Elektrometer gelegt, das Netz ist mit dem Pole einer Wechselstromquelle verbunden. Bei positiver Influenzladung der Platte findet keine lichtelektrische Zerstreuung statt, wohl aber bei entgegengesetzter Richtung des Feldes. Die Versuchsbedingungen werden so eingerichtet, daß die negativen Ionen, die von der Metallplatte ausgehen, das Drahtnetz während der ihrer Erzeugung günstigen halben Wechselstromperiode T gerade noch erreichen. Ist V_0 die maximale Amplitude der Wechselspannung, a der Abstand zwischen Platte und Netz, so gilt

$$v_n = \frac{a^2 \cdot \pi}{V_0 \cdot T} \quad .$$

Ein zweiter Fall für die Anwendung der vorstehenden Methode bietet sich bei der Erzeugung von Ionen an der Oberfläche eines glühenden Körpers (§ 38).

Die Geschwindigkeit der lichtelektrisch zerstreuten Ionen läßt sich ferner aus dem Spannungsabfall[3] zwischen der belichteten Platte und dem abgeleiteten Drahtnetz bestimmen. Bezeichnet ϱ die räumliche elektrische Dichte zwischen Platte und Netz, V die Spannung, i_n die Stärke, q den Querschnitt des lichtelektrischen Stromes, so gelten die Gleichungen:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -4\pi\varrho \quad \text{und} \quad i_n = -q \cdot \varrho \cdot v_n \cdot \frac{dV}{dx} \quad .$$

Durch experimentelle Bestimmung von dV/dx, d^2V/dx^2, q und i_n findet man v_n.

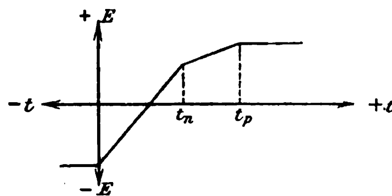
Die Ionen des Spitzenstromes werden im Gas unmittelbar an der Spitze durch Ionenstoß erzeugt. Ihre spez. Geschwindigkeit läßt sich nach folgender

[1] C. D. Child, Ph. R. **12.** 65. 137. 1901; Ph. Z. **3.** 158. 1902. E. Rutherford, Ph. M. **2.** 219. 1901. — [2] E. Rutherford, Pr. Cambr. S. **9.** 410. 1898; Ph. R. **13.** 337. 1901. — [3] H. Buisson, C. R. **127.** 224. 1898. J. J. Thomson, Ph. M. **47.** 265. 1899.

Druckmethode[1] ermitteln. In einigem Abstand von der Spitze ist positive oder negative Ladung im Überschuß vorhanden, von deren Seite erhält die neutrale Gasmasse einen Antrieb, bewegt sich in der Richtung der Stromlinien und übt in dieser Richtung einen Druck aus. Diesen Druck läßt man entweder auf ein entsprechendes Manometer oder auf eine Platte wirken, in deren einzelnen Punkten der Druck manometrisch bestimmt werden kann.

Erzeugt man die Ionen mittels Röntgenstrahlen, so läßt sich ihre spez. Geschwindigkeit nach folgender Methode der Messung von Weglänge und Zeit[2] ermitteln. Man läßt auf die Röntgenröhre nicht eine Reihe rasch aufeinanderfolgender Unterbrechungen wirken, sondern bringt in ihr nur eine einzige Entladung hervor. Die Dauer dieser einzigen Strahlung ist sehr klein ($^1/_{10000}$ Sekunde). Mit dieser momentan verlaufenden einzelnen Strahlung ionisiert man möglichst gleichmäßig das Gas zwischen zwei parallelen Plattenelektroden A und B. Die Elektrode A werde erst mit dem negativen und nach der Zeit t mit dem positiven Pole einer Batterie verbunden; sie sammelt dann erst positive, darauf negative Ionen an sich. Die Zeit werde von dem Moment der Röntgenstrahlung an gerechnet.

Wird das Vorzeichen der Elektrode A bereits vor $t = 0$ umgekehrt, so kommt sie nur bei positiver Ladung zur Wirkung, sie zieht dann ausschließlich negative Ladung E_0 aus dem Gase an sich. Ist t etwas größer als 0, erfolgt also die Umkehrung etwas nach dem Strahlungsmoment, so gewinnt A aus dem Gase erst bei negativem Vorzeichen eine positive Ladung aus dem Gase, dann bei positivem Vorzeichen eine negative Ladung. In der Gesamtladung E, welche A aus dem Gase gewinnt, überwiegt erst die negative Ladung. Je größer aber die Zeit t gewählt wird, desto mehr wächst die positive, desto kleiner wird die negative Ladung. Die Zeit t werde als Abszisse angetragen, die Gesamtladung E als Ordinate. Wie Figur 210 zeigt, ist E für $t < 0$ erst konstant und negativ, wächst dann linear mit der Zeit. Wird die Zeit t schließlich so groß ($t = t_n$), daß während ihr sämtliche negative Ionen aus dem Gase heraus ihren Abstand bis zur Elektrode B zurücklegen konnten, so kann A bei Umkehr seines Zeichens keine negativen Ionen mehr aus dem Gase gewinnen, wohl aber gewinnt B noch positive. Bei weiterem Wachsen von t wächst E zwar noch linear, aber langsamer als zuvor. Und ist schließlich t so geworden ($t = t_p$), daß während ihr sämtliche positive Ionen A erreichen, so wächst E nicht mehr weiter, sondern bleibt konstant.



Figur 210.

Für $t = t_n$ durchlaufen auch die unmittelbar an A erzeugten Ionen den ganzen Elektrodenabstand l. Ist die auf sie wirkende Kraft F (die Feldstärke), so gilt

$$V_n = v_n \cdot F = \frac{l}{t_n} \quad ;$$

hieraus ist

$$v_n = \frac{l}{t_n \cdot F} \quad .$$

Analog gilt

$$v_p = \frac{l}{t_p \cdot F} \quad .$$

Durch Messung von l, t_p, t_n und F erhält man v_p und v_n.

[1] A. P. Chattock, Ph. M. **48.** 401. 1899. A. P. Chattock, Ch. V. Walker und E. H. Dixon, ibid. **1.** 79. 1901. — [2] P. Langevin, A. Ch. Ph. **28.** 433. 485. 1903.

§ 116. **Geschwindigkeit in Gasen von normaler Ionisation, Ablenkungsmethoden, Diffusionsmethode.** — Zur Bestimmung von spez. Ionengeschwindigkeiten gibt es mehrere Methoden, die darauf beruhen, daß die Ionen von ihrer Bewegungsrichtung im elektrischen Felde durch einen mechanisch erzeugten Gasstrom abgelenkt werden. So läßt sich die Geschwindigkeit lichtelektrisch zerstreuter Ionen durch mechanische Ablenkung[1] auf folgende Weise bestimmen. Eine Metallplatte, die mit dem negativen Pole einer Batterie verbunden ist, wird durch ein Drahtnetz hindurch, das an einem Elektrometer liegt, ultraviolett belichtet; die von der Platte zum Netz wandernden negativen Ionen werden durch einen seitlichen Gasstrom abgelenkt. Aus dem Verhältnis k der negativen Drahtnetzladung bei wirkendem Gasstrom zu der Ladung ohne Ablenkung, aus der Geschwindigkeit c des Gasstromes, dem Elektrodenabstand a und der Elektrodenlänge l in der Richtung des Gasstromes und der Elektrodenspannung V berechnet sich v_n nach der Formel

$$v_n = \frac{c \cdot a^2}{V \cdot l \cdot k} .$$

In Gasen, die durch Röntgen- und ultraviolette Strahlen ionisiert waren, wurde die spez. Ionengeschwindigkeit ebenfalls mittels mechanischer Ablenkung[2] nach zwei Methoden bestimmt. Die erste besteht darin, daß den Ionen, die unter dem Antrieb eines elektrischen Feldes aus einem ionisierten Gasbündel heraus auf eine Elektrode zuwandern, ein mechanischer Gasstrom entgegengesandt und dadurch ihre elektrische Bewegung ganz oder teilweise kompensiert wird.

Die zweite Methode verfährt folgendermaßen. Ein engerer Metallzylinder sei konaxial in einen weiteren geschoben, beide seien voneinander isoliert. Der innere engere Zylinder sei senkrecht zur Achse in zwei Hälften H_1 und H_2 geteilt, diese seien durch einen Nichtleiter voneinander isoliert. H_1 sei geerdet, der äußere Zylinder sei mit dem einen Pole einer an dem anderen Pole geerdeten Batterie verbunden, H_2 mit einem Elektrometer. Durch den Zwischenraum zwischen den zwei Zylindern hindurch soll ein Gasstrom geleitet werden können. Senkrecht zur Achse werde zwischen dem äußeren Zylinder und H_1 ein Röntgenstrahlenbündel gesandt. Wirkt der Gasstrom nicht, so wandern Ionen von dem äußeren Zylinder in radialer Richtung nach H_1; H_2 wird von ihnen nicht berührt; wirkt der Gasstrom, so werden diejenigen Ionen, die auf den inneren Zylinder zuwandern, vom Gasstrom seitlich abgelenkt und treffen H_2, was durch das Elektrometer angezeigt wird. Die Strecke, um welche die Ionen in axialer Richtung fortgetrieben worden, sei x; R sei der innere Radius des äußeren Zylinders, r der äußere Radius des inneren, c sei die Geschwindigkeit des Gasstromes; es gilt dann

$$v = \frac{c \cdot (R^2 - r^2)}{2 \cdot V \cdot x} \log \text{nat} \frac{R}{r} .$$

In Gasen, die durch Röntgen- oder Becquerelstrahlen ionisiert sind, läßt sich die spez. Ionengeschwindigkeit endlich nach der Diffusionsmethode[3] bestimmen. Die Ionen in einem Gase besitzen wie die neutralen Moleküle einen Gasdruck; besitzt dieser ein Gefälle, so diffundieren sie in dessen Richtung. Wie oben in § 114 gezeigt wurde, verhalten sich die spez. Geschwindigkeiten der Ionen (v_p, v_n) wie ihre Diffusionskoeffizienten (k_p, k_n) das Verhältnis k_n/k_p und damit auch v_n/v_p läßt sich in folgender Weise bestimmen.

---

[1] E. Rutherford, Pr. Cambr. S. **9.** 401. 1898. — [2] J. Zeleny, Ph. M. **46.** 120. 1898; Ph. Tr. **195.** 193. 1900. E. Rutherford, Ph. M. **47.** 145. 1899. P. Lenard, A. Ph. **3.** 310. 1900. H. Gerdien, Ph. Z. **4.** 632. 1903. H. Mache, ibid. **4.** 717. 1903. — [3] John S. Townsend, Ph. Tr. **193.** 129. 1899; Pr. R. S. **67.** 122. 1900.

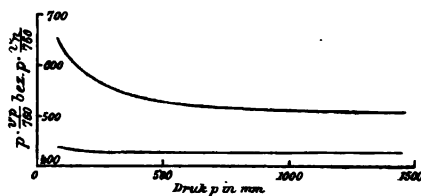
An festen Körpern, wie Metallen, werden positive und negative Ionen festgehalten (vgl. unten „Ionenadsorption"). An der Oberfläche eines Metalles besitzt darum ein Gas immer eine geringere Ionisation als in einiger Entfernung davon; gegen die Oberfläche hin besteht darum ein Gefälle des Partialdruckes, es findet nach ihr hin eine beständige Diffusion von Ionen statt. Diese Diffusion läßt sich nun in folgender Weise verwerten. Man leitet ionisiertes Gas einmal durch eine größere Zahl von langen engen Metallröhren, sodann ein Gas von gleicher Ionisation durch eine Anzahl kurzer Röhrchen und bestimmt in beiden Fällen die Ionisation des Gases nach dem Austreten aus den Röhrchen. In dem ersten Falle ist sie klein, in dem zweiten noch beträchtlich. Aus einer solchen Bestimmung lassen sich dann die Diffusionskoeffizienten berechnen.

§ 117. **Resultate und Folgerungen.** — Die nachstehende Tabelle gibt für die spez. Ionengeschwindigkeiten in verschiedenen Gasen die Mittelwerte aus den zuverlässigsten Bestimmungen.

Spez. Ionengeschwindigkeit bei 760 mm Druck in $cm \cdot sec^{-1}$ für 1 Volt $\times$ cm^{-1}.

Gas	v_n	v_p	v_n/v_p
Wasserstoff trocken . .	7,18	5,67	1,26
„ feucht . .	5,60	5,30	1,05
Sauerstoff trocken . . .	1,68	1,36	1,25
„ feucht . . .	1,52	1,29	1,18
Luft trocken	1,71	1,25	1,36
„ feucht	1,51	1,37	1,10
Kohlensäure trocken . .	0,84	0,78	1,08
„ feucht . .	0,75	0,82	0,91

In einer Untersuchungsreihe (TOWNSEND) war bis zu 200 mm Druck die spez. Ionengeschwindigkeit dem Druck umgekehrt proportional. Hierbei legten die Ionen große Wegstrecken im Gase zurück, so daß die negativen Elektronionen und die positiven Atomionen Zeit hatten, neutrale Gasmoleküle an sich anzulagern und sich in Molionen zu verwandeln. In einer Messungsreihe (RUTHERFORD) an lichtelektrisch zerstreuten Ionen war die spez. Geschwindigkeit v_n bis etwa 150 mm dem Druck umgekehrt proportional; zwischen 150 und 30 mm ergaben sich für sie etwas größere Werte, als dieser Proportionalität entsprach. Bei Anwendung der Methode der Zeit- und Weglängemessung (§ 115) werden die positiven und die negativen Ionen unmittelbar nach ihrer Erzeugung der Einwirkung des elektrischen Feldes unterworfen und in kurzer Zeit an die Elektroden geführt. Je kürzer diese Zeit ist, desto mehr Elektron- und Atomionen werden auf ihrem Wege im Gase sich nicht mehr in Molionen verwandeln können; und da die spez. Geschwindigkeit von jenen größer ist als diejenige der Molionen, so wird die durchschnittliche Geschwindigkeit bei Abnahme jener Zeit zunehmen. Da dies bei sinkendem Gasdruck der Fall ist, so ist die umgekehrte Proportionalität zwischen spez. Geschwindigkeit und Druck in diesem Falle nur etwa oberhalb 500 mm vorhanden. Bei niedrigeren Drucken nimmt infolge des Auftretens von Elektron- und Atomionen die spez. Geschwindigkeit schneller zu, als jener Proportionalität entspricht.



Figur 211.

Wie Figur 211 (nach LANGEVIN) zeigt, sind die Produkte $v_p \cdot p$ und $v_n \cdot p$ nur oberhalb 500 mm konstant, bei weiter abnehmendem Gasdruck werden sie größer, insbesondere nimmt $v_n \cdot p$ stark zu.

Wie man aus der letzten Tabelle ersieht, ist in der Regel sowohl die positive wie die negative Ionengeschwindigkeit in einem feuchten Gase kleiner als in dem trockenen und zwar wird durch die Gegenwart von Wasserdampf die negative Ionengeschwindigkeit mehr verkleinert als die positive.[1] Von dieser Erscheinung war bereits die Rede; sie erklärt sich daraus, daß die Masse der Ionen durch Anlagerung von Wassermolekülen vergrößert und dadurch die Geschwindigkeit verkleinert wird. Indem die Feuchtigkeit die Ionengeschwindigkeit verringert, verkleinert sie auch die Stromstärke. Beobachtet man in einem ionisierten trockenen Gase für eine bestimmte Elektrodenspannung die Stromstärke und macht dann das Gas durch Einlaß von etwas Wasserdampf feucht, so bemerkt man eine Abnahme der Stromstärke.

Wie die oben mitgeteilten Tabellen weiter zeigen, ist die spez. negative Ionengeschwindigkeit in Gasen von normaler Ionisation durchgängig größer als die positive.

Im allgemeinen ist die Kraft, welche die Ionen in einer elektrischen Strömung bewegt, für die positiven Ionen ebensogroß wie für die negativen Ionen. Nun gilt

$$I_p = n_p \cdot \varepsilon \cdot v_p \cdot X \quad \text{und} \quad I_n = n_n \cdot \varepsilon \cdot v_n \cdot X \quad .$$

Ist die positive Ionenzahl ebenso groß wie die negative ($n_p = n_n$), so folgt $I_p / I_n = v_p / v_n$, d. h. es verhalten sich die positive und die negative Stromstärke wie die spez. Ionengeschwindigkeiten; es ist darum unter der gemachten Voraussetzung die negative Stromstärke in einem Gase mit normaler Ionisation im allgemeinen größer als die positive; diese kann nur dadurch gleich jener oder größer werden, daß $n_p > n_n$ gemacht wird.

Die vorstehende Folgerung für die positive und negative Stromstärke erklärt in zahlreichen Fällen die Erscheinung, daß ein elektrischer Strom durch ein Gas in der einen Richtung größer ist als in der entgegengesetzten. Sowie in der Verteilung der Ionisation oder in der Anordnung der Elektroden eine Dissymetrie in der Stromrichtung vorhanden ist, offenbart sich in jener Erscheinung die Verschiedenheit der Ionengeschwindigkeiten. Bringt man beispielsweise in ein schwach ionisiertes Gas einen geladenen Körper, so verliert er seine Ladung rascher, wenn er positiv als wenn er negativ ist.

§ 118. **Ionengeschwindigkeit in Flammen und heißen Gasen.**[2] — Wie schon mehrmals bemerkt wurde, sind die positiven Ionen in der Bunsenflamme Atom- und vielleicht auch Mol-, die negativen dagegen überwiegend Elektronionen; aus diesem Grunde ist die spez. Ionengeschwindigkeit in der Flamme von anderer Größenordnung als in den Gasen von normaler Ionisation. Man kann sie dadurch bestimmen, daß man den aufsteigenden Gasstrom der Flamme dazu benutzt, die elektrische Bewegung der Ionen nach unten zu kompensieren oder die Bewegung nach der Seite von der horizontalen Richtung abzulenken.

Bei der ersten Methode werden zwei Drahtnetzelektroden in der Flamme übereinander angebracht, unmittelbar unter die obere wird eine Salzperle gehalten; aus deren Dampf heraus treibt dann die Elektrodenspannung positive oder negative Ionen nach unten, entgegen dem mechanischen Gasstrom. Es wird diejenige Elektrodenspannung bestimmt, welche ein Steigen der Stromstärke da-

---

[1] JOHN S. TOWNSEND, Ph. Tr. **193.** 129. 1899; Pr. R. S. **67.** 122. 1900. J. ZELENY, Ph. Tr. **195.** 193. 1900. A. P. CHATTOCK, CH. R. WALKER u. E. H. DIXON, Ph. M. **1.** 79. 1901. E. RUTHERFORD, ibid. **2.** 219. 1901. — [2] MC CLELLAND, Ph. M. **46.** 36. 1898. H. A. WILSON, Ph. Tr. **192.** 514. 1899. G. MOREAU, C. R. **134.** 1575. 1902. P. LENARD, A. Ph. **9.** 647. 1902.

durch hervorzubringen beginnt, daß unter ihrer Wirkung die Ionen eine entgegengesetzt gleich große Geschwindigkeit wie der Gasstrom gewinnen und infolgedessen die untere Elektrode zu erreichen vermögen. Aus dieser Geschwindigkeit und dem Spannungsgefälle. zwischen den Elektroden läßt sich dann die spez. Ionengeschwindigkeit angenähert berechnen.

Die zweite Methode stellt in der Flamme zwei vertikale Plattenelektroden einander parallel gegenüber und bringt unter die eine und nur unter die eine von ihnen eine Salzperle, so daß deren Dampf in dünner Schicht nur die Oberfläche der einen Elektrode bedeckt. Erhöht man dann langsam die Elektrodenspannung ausgehend von Null, so ist die Stromstärke erst sehr klein, weil die von der Dampfschicht ausgehenden Ionen infolge der mechanischen Ablenkung nach oben die zweite Elektrode nicht zu erreichen vermögen; sowie dies jedoch bei weiterer Steigerung der elektrischen Geschwindigkeit der elektrisch horizontal bewegten Ionen einzutreten beginnt, nimmt von einem bestimmten Werte V_0 an mit wachsender Elektrodenspannung V die Stromstärke rasch zu. Ist Q die Fläche, h die Höhe der zweiten Elektroden, l ihr Abstand von dem Salzdampf, L ihr Abstand von der anderen Elektrode, c die Geschwindigkeit des Gasstromes, so gilt mit Annäherung für die spez. Ionengeschwindigkeit

$$v = \frac{c \cdot l \cdot L}{V_0 \cdot h} \quad .$$

Die Methode läßt sich in folgender Weise verbessern. Man läßt zwei Flammen sich berühren und bringt in die eine die erste Elektrode, in die andere die zweite Elektrode. Die eine Flamme werde durch einen Zerstäuber mit Salzlösung gespeist, die andere sei rein; im übrigen seien die beiden Flammen einander vollkommen gleich.

Mit der vorstehenden Methode ergaben sich folgende Resultate. Die spez. Geschwindigkeit der negativen Ionen in der salzhaltigen Bunsenflamme ist unabhängig von dem Säureradikal und dem Metall; sie beträgt bei geringer Ionisation ungefähr 1200 $cm \cdot sec^{-1}$. Die Geschwindigkeit der positiven Ionen ist viel kleiner, sie beträgt für Salze von Li, Rb, Na, K und Cs ungefähr 60 $cm \cdot sec^{-1}$. Die positiven Ionen von diesen Metallen scheinen alle die gleiche Geschwindigkeit in der Bunsenflamme zu besitzen und ebenso die positiven Ionen von Ba, Sr und Ca (jene Metalle sind einwertig, diese zweiwertig). Bestätigen weitere Untersuchungen dieses Verhalten, so läßt sich auch aus ihm der Schluß ziehen, daß die positiven Ionen in der Bunsenflamme überwiegend Molionen sind und daß deren Masse und Reibung im Gase bedingt wird durch die Valenzzahl des Ions. Bemerkt sei noch, daß die Geschwindigkeit der negativen Ionen mit wachsender Konzentration des Salzes abnimmt.

Die spez. Geschwindigkeit der Ionen in einem Flammgase wird mit der Temperatur rasch kleiner; in den von der Flamme aufsteigenden Verbrennungsgasen ist sie schon bei 200^0 auf die Größenordnung 1 $cm \cdot sec^{-1}$ herabgesunken. Diese Abhängigkeit von der Temperatur erklärt sich aus zwei Gründen. Einmal wird mit sinkender Temperatur durch Anlagerung von neutralen Molekülen die Masse der Ionen, besonders der negativen größer, zweitens würde die Geschwindigkeit mit der Temperatur infolge Änderung der Reibung variieren, auch wenn die Masse der Ionen konstant bliebe.

Einen ionisierten Salzdampf kann man auch dadurch gewinnen, daß man eine Salzperle in den heißen Luftstrom hält, welcher aus einem weißglühenden in einem Fletcherofen erhitzten Platinrohre kommt. Die Bestimmung der spez. Ionengeschwindigkeiten kann in diesem Falle nach der oben angegebenen Kompensationsmethode erfolgen, dadurch, daß man die Ionen durch ein elektrisches Feld dem Luftstrome entgegenleitet und ihre elektrische Geschwindigkeit gleich dessen

mechanischer Geschwindigkeit werden läßt. Es zeigt sich, daß die spez. positive und negative Ionengeschwindigkeit in heißer salzhaltiger Luft mit steigender Temperatur zunimmt. Bei 1000^0 beträgt sie für die negativen Ionen sämtlicher Salze 26, für die positiven Ionen von Li, Na, K, Rb, Cs 7,2, für die von Ba, Sr, Ca 3,8 $cm \cdot sec^{-1}$.

§ 119. **Geschwindigkeit von Ionen, ausgehend von Flammen, Lichtbogen und glühenden Körpern in Luft.**[1] — In den bis jetzt betrachteten Fällen von spez. Ionengeschwindigkeit ist die Ionisation normal oder heimisch; die Ionen entstammen den Molekülen des betrachteten Gases selbst. Elektrisiert man ein Gas durch Ionenzufuhr von außen, so sind in ihm die Ionen von anderer chemischer Natur als bei heimischer Ionisation. Nur ein einziger Fall von Elektrisierung ergibt heimische Ionisation, dann nämlich, wenn dem Gase negative Elektronen, beispielsweise durch lichtelektrische Zerstreuung, zugeführt werden und diese im Gase Elektronionen bleiben oder erst hier in Molionen sich verwandeln. Werden dagegen positive Ionen aus einem Dampfe (Lichtbogen, Flamme) heraus in das umgebende Gas übergeführt, so nimmt dieses fremde Ionisation an; das gleiche ist der Fall, wenn negative Molionen dem Dampfe entnommen werden. Die spez. Ionengeschwindigkeiten bei fremder Ionisation besitzen keine große Bedeutung; zudem haben sie in verschiedenem Abstand von der Ionisationsquelle infolge variabler Temperatur verschiedene Werte und lassen sich nicht genau bestimmen.

Wie im vorhergehenden Paragraph mitgeteilt wurde, nimmt die Geschwindigkeit der Ionen heißer Gase und Flamme schnell mit der Temperatur ab. Zieht man darum Ionen ans einer Flamme in die umgebende Luft heraus, so nehmen sie hier eine Geschwindigkeit an, welche angenähert gleich ist der Ionengeschwindigkeit bei normaler Ionisation; speziell verwandeln sich die negativen Elektronionen beim Übertritt in die kältere Luft in großmassige langsame Molionen. So beträgt die Geschwindigkeit der positiven Ionen in 1 cm Abstand von der Oberfläche einer Flamme 2,85 $cm \cdot sec^{-1}$, in 6 cm Abstand 2,00 $cm \cdot sec^{-1}$. Zur Bestimmung der von Flammen ausgehenden Ionen lassen sich verschiedene oben beschriebene Methoden anwenden.

Wie in § 87 dargelegt wurde, sind die negativen Ionen im Lichtbogen infolge der hohen Temperatur wie in Flammen Elektronionen, die positiven dagegen Atom- oder auch Molionen. Zieht man jedoch negative Ionen aus dem Lichtbogen durch ein elektrisches Feld in die umgebende Luft heraus, so verwandeln sie sich bereits in der mäßig temperierten Grenzschicht in Molionen, indem sie Luftmoleküle oder Moleküle aus dem Lichtbogen an sich anlagern; ja sie dienen wahrscheinlich Dämpfen des Lichtbogens in der kälteren Grenzschicht als Kondensationskerne ähnlich wie im übersättigten Wasserdampf (vgl. „Tropfenbildung von Ionen"). Im letzten Falle wären sie nicht einmal mehr als Ionen, sondern als geladene Staubteilchen zu betrachten. Der gleiche Vorgang von Molionenbildung oder Dampfkondensation findet auch an den positiven Ionen, nur in einem anderen Maße statt, ähnlich wie die Wasserdampfkondensation an den negativen Ionen leichter erfolgt als an den positiven. Die experimentelle Bestimmung der spez. Geschwindigkeit der von einem Lichtbogen ausgehenden negativen oder positiven Ionen hat Werte ergeben, welche den Werten bei normaler Ionisation nahe liegen. Dies ist zu erwarten. Bei Verwendung einiger Metalle als Lichtbogenpole ergab sich die positive Ionengeschwindigkeit in Luft größer als die negative, während bei normaler Ionisation das Umgekehrte der Fall ist. Aus diesem Befund darf man nicht schließen, daß auch innerhalb

[1] C. D. Child, Ph. R. **12.** 65. 137. 1901; **14.** 65. 221. 265. 1902; Ph. Z. **1.** 593. 1900; **2.** 488. 1901; **3.** 158. 336. 1902. E. Rutherford, Ph. M. **2.** 222. 1901; Ph. R. **13.** 321. 1901.

des Lichtbogens dies der Fall ist; hier ist ja die chemische Natur und Masse der Ionen eine ganz andere.

Wie in § 39 dargelegt wurde, sendet bis zur Hellrotglut ein glühender Körper überwiegend positive Ionen in das umgebende Gas, bei noch höherer Temperatur sowohl positive wie negative. Bestimmt man die spez. Geschwindigkeit der Ionen, die unterhalb der Hellrotglut von einem erhitzten Metalle ausgehen, so erhält man Werte, die zwischen 5,5 und 1,9 $cm \cdot sec^{-1}$ liegen; sie nimmt ab mit wachsendem Abstand von dem glühenden Körper; bei 2 cm Abstand beträgt sie 5,5, bei 5 cm nur 2,2 $cm \cdot sec^{-1}$. Oberhalb der Hellrotglut gehen von dem glühenden Metall positive Ionen aus, die eine kleinere Geschwindigkeit in der kalten Luft besitzen als bei schwächerem Glühen; diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß oberhalb der Hellrotglut die Verdampfung des glühenden Metalles merklich wird und in der umgebenden kalten Luft eine Kondensation an den Ionen zur Folge hat.

§ 120. **Spez. Ionengeschwindigkeit in der ungeschichteten positiven Lichtsäule.** — In allen Fällen, in denen bisher von spez. Ionengeschwindigkeit die Rede gewesen ist (normale Ionisation, Ionen in heißen Gasen und Flammen), ist die Gültigkeit des OHMschen Gesetzes vorausgesetzt. Nun darf dieses auch auf die ungeschichtete positive Lichtsäule des Glimmstromes angewendet werden. Es erhebt sich darum die Frage nach der spez. Ionengeschwindigkeit in der positiven Lichtsäule. In dieser treten sicherlich zahlreiche negative Elektronionen auf; denn durch deren Stoß wird ja die Ionisierung in der positiven Lichtsäule bewirkt. Indes kommen zweifellos daneben auch negative Atom- und Molionen vor; manche negative Elektronen werden nämlich zufällig eine so kleine Geschwindigkeit besitzen, daß sich neutrale Moleküle anlagern können. Aus diesen Gründen wird die durchschnittliche spez. Geschwindigkeit der negativen Ionen in der positiven Lichtsäule zwischen der Geschwindigkeit der negativen Elektron- und derjenigen der negativen Molionen liegen. Jene berechnet sich aus 30 Volt Ionisierungsspannung (vgl. § 14 u. 17) zu $8{,}1 \cdot 10^6\ cm \cdot sec^{-1}$ in Wasserstoff; diese ergibt sich bei 4 mm Druck (Spannungsgefälle 65 Volt $\times\ cm^{-1}$, vgl. § 71) aus der Tabelle in § 117 zu $1{,}4 \cdot 10^3\ cm \cdot sec^{-1}$.

Die positiven Ionen in der positiven Lichtsäule sind zum Teil Atom-, zum Teil Molionen; ihre durchschnittliche spez. Geschwindigkeit ist aus diesem Grunde viel kleiner als diejenige der negativen Ionen, die durch die Gegenwart von freien Elektronen beträchtlich erhöht ist. Die Summe $v_p + v_n$ und auch die Differenz $v_n - v_p$ besitzt darum in der ungeschichteten positiven Lichtsäule die Größenordnung von v_n.

Nach einer direkten Methode sind für die positive Lichtsäule weder die einzelnen spez. Ionengeschwindigkeiten noch ihre Summe bestimmt worden. Indes liefert die Untersuchung des Halleffektes (vgl. unten) in der positiven ungeschichteten Lichtsäule die Differenz $v_n - v_p$; sie ergab für Wasserstoff bei 4 mm Druck

$$v_n - v_p = 1{,}8 \cdot 10^4\ cm \cdot sec^{-1} \quad .$$

Der Vergleich dieser Zahl mit der oben für die negativen Elektronionen gefundenen Zahl $v_n = 8{,}1 \cdot 10^6$ läßt vermuten, daß die Zahl der negativen Elektronionen klein ist im Verhältnis zu der Zahl der Molionen.

IV. Ionenzahl.

§ 121. **Abhängigkeit der Ionenzahl.** — Wie bereits definiert wurde, ist die positive bezw. die negative Ionenzahl (n_p bezw. n_n) die Zahl der positiven bezw. negativen Ionen in der Volumeneinheit. Auch wurde in § 119 bereits zwischen heimischer oder normaler und fremder oder abnormaler Ionisation unterschieden. Jene bezieht sich auf die Ionen, welche aus den Teilchen des betrachteten Gases

selbst gebildet wurden, diese umfaßt, mit Ausnahme der negativen Elektronionen, diejenigen Ionen, welche von außen her in das betrachtete Gas eingeführt wurden.

Die Ionenzahl in einem Gase hängt in erster Linie ab von der Stärke des Ionisators; sie nimmt beispielsweise rasch zu, wenn die Intensität ionisierender Strahlen (Röntgenstrahlen) wächst. Aus diesem Grunde hat es keinen Sinn, einen Wert der Ionenzahl für sich allein anzugeben, es muß dazu immer die Stärke des Ionisators bemerkt werden.

Die Größe der Ionenzahl hängt bei gegebener Stärke des Ionisators noch ab von der Gegenwart fester Teilchen im Gase und der begrenzenden Gefäßwände. Wie weiter unten (vgl. „Ionenadsorption") dargelegt wird, werden die Ionen von flüssigen und festen Körpern adsorbiert; ein ionisiertes Gas verliert an ihre Oberfläche beständig Ionen. Je mehr feste oder flüssige Teilchen darum in einem Gase schweben, oder je größer die Begrenzungsfläche im Verhältnis zu dem Gasvolumen ist, desto kleiner ist die Ionenzahl. Ionisiert man ein frisch bereitetes staubhaltiges Gas beispielsweise mit Röntgenstrahlen, so ist die Ionenzahl kleiner, als wenn man das Gas erst einige Stunden abgeschlossen stehen ließ, so daß ein Teil des Staubes zu Boden sinken konnte.

§ 122. **Berechnung der Ionenzahl**[1], **speziell in der positiven Lichtsäule.** — Die Ionenzahl eines Gases läßt sich berechnen, wenn die Leitfähigkeit λ, die spez. Ionengeschwindigkeiten v_p und v_n und die Ionenladung ε bekannt sind. Dabei ist freilich vorausgesetzt, daß angenähert ebensoviele positive wie negative Ionen vorhanden sind, daß also gilt

$$n_p = n_n = n \quad .$$

Dann ist

$$\lambda = n \cdot \varepsilon \cdot (v_p + v_n) \quad ;$$

für die Ionenzahl gilt darum

$$n = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot (v_p + v_n)} \quad .$$

In der ungeschichteten positiven Lichtsäule besitzt λ für eine bestimmte Stromdichte bei bestimmtem Druck einen bestimmten Wert; für sie sei darum die Ionenzahl nach obiger Formel berechnet. Für eine positive Lichtsäule von großem Querschnitt gilt

$$\lambda = \frac{k_1 \cdot j}{p} \quad ,$$

wo k_1 eine Konstante, j die Stromdichte, p den Druck bedeutet. Ferner gilt wenigstens mit Annäherung

$$v_p + v_n = \frac{k_2}{p} \quad ,$$

wo k ebenfalls eine Konstante ist. Hieraus folgt

$$n = \frac{k_1 \cdot j}{k_2 \cdot \varepsilon} = k \cdot j \quad ,$$

d. h. die Ionenzahl der ungeschichteten positiven Lichtsäule von großem Querschnitt ist proportional der Stromdichte und unabhängig vom Gasdruck. Für eine Lichtsäule von kleinerem Querschnitt gilt der vorstehende Satz nur mit Annäherung.

---

[1] J. J. Thomson u. E. Rutherford, Ph. M. **42.** 392. 1896. J. J. Thomson, ibid. **5.** 353. 1903.

Nimmt man als untere Grenze für die Summe $v_p + v_n$ den oben § 120 für $v_n - v_p$ bei 4 mm Druck gegebenen Wert $1,8 \cdot 10^4$ cm·sec^{-1} in Wasserstoff, so berechnet sich für dieses Gas als obere Grenze der Ionenzahl bei 4 mm Druck und 0,565 Milliampère × cm^{-2} Stromdichte der Wert $3,5 \cdot 10^{11}$, d. h. es sind in 1 cm^3 nicht mehr als $3,5 \cdot 10^{11}$ positive und ebensoviele negative Ionen enthalten. In sekundär ionisierten Gasen ist die Ionenzahl in der Regel beträchtlich kleiner; so wurde für einen Fall, in dem Luft durch Röntgenstrahlen ionisiert wurde, als Ionenzahl $8,1 \cdot 10^6$ gefunden. Die negative Becquerelstrahlung eines Radiumpräparates lieferte in einem Falle als stationären Wert der spez. Ionenzahl in Luft von atmosphärischem Druck

$$n_p = n_n = 8,5 \cdot 10^4 \quad .$$

Da die Ionenzahl in der positiven Lichtsäule proportional der Stromdichte ist, so kann sie durch deren Steigerung beträchtlich über den oben angegebenen Wert $3,5 \cdot 10^{11}$ erhöht werden; so treten im elektrischen Funken Stromdichten auf, die 10^7 mal größer sind als die oben angegebenen.

§ 123. **Ionisationsgrad, Partialdruck der Ionen.**[1] — Der Ionisationsgrad α in einem Gasvolumen ist das Verhältnis der Zahl der in diesem enthaltenen positiven oder negativen Ionen zu der Gesamtzahl der neutralen Moleküle im Falle der Abwesenheit von Ionisation. Ist n_m die Zahl der neutralen Moleküle in 1 cm^3 vor Eintritt der Ionisation, so ist

$$\alpha = \frac{n_p}{n_m} = \frac{n_n}{n_m} \quad .$$

Der Ionisationsgrad ist gleichbedeutend mit der Größe, die bei flüssigen Elektrolyten Dissoziationsgrad heißt. Er wird bei diesen Körpern erhalten, indem man das Verhältnis bildet aus Leitvermögen für die gegebene Konzentration in elektrochemischen Äquivalenten zu dem Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung. Bei Gasen ist diese Methode nicht anwendbar.

Für die ungeschichtete positive Lichtsäule läßt sich die Größenordnung des Ionisationsgrades in folgender Weise berechnen. Die Anzahl der neutralen Gasmoleküle in 1 cm^3 bei 0^0 und 760 mm Druck beträgt $2,43 \cdot 10^{19}$ (Drude, Planck), bei 4 mm beträgt sie $1,3 \cdot 10^{17}$. Nun ist in der positiven Lichtsäule in Wasserstoff bei 4 mm ungefähr

$$n_p = n_n = 3,5 \cdot 10^{11} \quad ;$$

der Ionisationsgrad besitzt darum in diesem Falle (unter Vernachlässigung des Temperatureinflusses, etwa den Wert $2,7 \cdot 10^{-6}$. Es sind demnach weniger als $2,7 \cdot 10^{-4}$ % der Gasmoleküle ionisiert.

Bei sekundärer Ionisierung in Gasen von atmosphärischem Druck ist der Ionisationsgrad noch kleiner als der vorstehende Wert. Für die Ionisierung mit Röntgenstrahlen läßt sich eine untere Grenze des Ionisationsgrades in folgender Weise unter der Annahme einwertiger Ionen berechnen. Ist i die Stromstärke, ε die Ionenladung in elektrostatischem Maße, V das ionisierte Volumen, z die Anzahl der Unterbrechungen in der Sekunde, so sind die in der Zeiteinheit abgeschiedenen Valenzen i/ε, die bei einer einzigen Unterbrechung abgeschiedenen $i/\varepsilon \cdot z$; die Anzahl der neutralen Moleküle ist $n_m \cdot V$, und darum der Ionisationsgrad α etwas größer als $\frac{i}{\varepsilon \cdot z \cdot n_m \cdot V}$, wo $\varepsilon \cdot n_m = 1,29 \cdot 10^{10}$ bei 760 mm Druck und 0^0 ist. Der Ionisationsgrad ist deswegen etwas größer als dieses Verhältnis, weil der Strom i nicht momentan alle Ionen an die Elektroden führt.

[1] J. J. Thomson u. E. Rutherford, Ph. M. **42.** 392. 1896. A. Winkelmann, W. A. **66.** 1. 1898.

Als untere Grenze des Ionisationsgrades berechnete sich so in einem Falle α zu $4{,}6 \cdot 10^{-13}$, in einem anderen zu $3{,}3 \cdot 10^{-13}$.

Bei flüssigen Elektrolyten läßt sich der Ionisations- oder Dissoziationsgrad auch aus dem osmotischen Druck der Ionen durch Beobachtung der abnormalen Verschiebung des Gefrier- oder Siedepunktes bestimmen, welche durch die Gegenwart der Ionen bewirkt wird. Nun ist den Ionen in Gasen ebenso wie den neutralen Molekülen ein Druck zuzuschreiben, und man könnte versuchen, den Partialdruck der Ionen und daraus den Ionisationsgrad ermitteln zu wollen. Für den Gesamtdruck eines ionisierten Gases gilt bei Gleichheit der Temperatur seiner Bestandteile

$$P = k \cdot (n_p + n_p + n_n) \cdot T = k \cdot n_m \cdot \left(1 + \frac{n_p}{n_m} + \frac{n_n}{n_m}\right) \cdot T \quad ,$$

wo k eine Konstante, T die absolute Temperatur ist. Für die positive Lichtsäule in Wasserstoff bei 4 mm Druck ist

$$n_p = n_n = 3{,}5 \cdot 10^{11} \quad , \qquad n_m = 1{,}3 \cdot 10^{17}$$

und darum

$$P = k \cdot n_m \cdot (1 + 5{,}4 \cdot 10^{-6}) \cdot T = k \cdot n_m \cdot T \quad ,$$

d. h. selbst bei der großen Ionisation in der positiven Lichtsäule ist die Drucksteigerung durch die Gegenwart der Ionen unendlich klein im Verhältnis zu dem Druck ohne Ionisation und darum auch mit den feinsten Mitteln nicht nachzuweisen. Ja wäre eine so minimale Druckänderung der Beobachtung überhaupt zugänglich, so würde sich bei Ionisierung eher eine Druckverminderung als eine Steigerung zeigen; bei höherem Druck und normaler Temperatur tritt nämlich durch die Bildung von Molionen eine Verminderung der Zahl der frei für sich existierenden Gasmoleküle ein.

§ 124. **Unipolare Ionisation und Leitung.**[1] — Sind in einem Gasvolumen ebensoviele positive wie negative Ionen vorhanden ($n_p = n_n$), so besitzt es im ganzen keine freie Ladung. Dies ist jedoch der Fall, wenn die positive und negative Ionisation voneinander verschieden sind; es stellt dann

$$\varrho = (n_p - n_n) \cdot \varepsilon$$

die räumliche Dichte, d. h. die innere Ladung der Volumeneinheit dar. In dem Sinne, daß die Ionen des einen Vorzeichens im Überschuß vorhanden sind, kann man von einer unipolaren Ionisation reden.

In Gasen sind innere Ladungen nichts Seltenes. Sie sind hier eine Folge teils der besonderen Art der Elektrisierung des Gases, teils der elektrischen Strömung. So nimmt ein Gas, welches an eine ultraviolett bestrahlte Metallfläche grenzt, negativ unipolare Ionisation an; ähnlich wird ein Gas an einem rotglühenden Körper positiv geladen. Vor allem besitzt ein Gas im Spitzenstrome positiv oder negativ unipolare Ionisation.

Oben § 117 wurde gezeigt, wie aus der Verschiedenheit der Ionengeschwindigkeiten ein Unterschied zwischen dem Strome positiver und negativer Ionen und unter Umständen eine unipolare Leitung sich ergibt. Auch aus der Verschiedenheit der positiven und negativen Ionenzahl folgt unipolare Leitung oder in gewissem Sinne unipolare Leitfähigkeit. Es ist ja

$$\lambda = \varepsilon \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \quad ;$$

---

[1] A. W. Bickerton, Ph. M. (4) **46.** 450. 1873. F. Guthrie, Ph. M. (4) **46.** 257. 1873; Chem. News **45.** 116. 1882. H. Herwig, W. A. **1.** 516. 1877. J. Elster und H. Geitel, ibid. **26.** 1. 1885; **38.** 27. 1889. K. R. Koch, ibid. **33.** 454. 1888. E. Branly, C. R. **114.** 1531. 1892. O. Lehmann, A. Ph. **6.** 1. 1901. H. Starke, V. Ph. G. **5.** 377. 1903. Vgl. Elektrisierung p. 481.

ist nun beispielsweise n_n sehr groß gegen n_p, so ist

$$\lambda = \varepsilon \cdot n_n \cdot v_n$$

oder negativ unipolar und darum ist auch

$$I_n = \varepsilon \cdot n_n \cdot v_n X$$

größer als

$$I_p = \varepsilon \cdot n_p \cdot v_p X \quad .$$

Hieraus erklärt sich die Erscheinung, daß in einem unipolar ionisierten Gase ein Körper eine Ladung entgegengesetzten Vorzeichens schneller verliert als eine Ladung gleichen Vorzeichens, so in einem durch lichtelektrische Zerstreuung negativ oder durch einen glühenden Körper positiv geladenen Gase, im Spitzenstrome oder in einem Gase, das durch Zerstäubung von Flüssigkeiten eine innere elektrische Ladung angenommen hat.

V. Ionenladung.

§ 125. **Ladung der Ionen in Elektrolyten und in Gasen.**[1] — Ist v_p die spez. Geschwindigkeit bezogen auf die elektrostatische Krafteinheit, ε die Ionenladung in elektrostatischem Maße, k_p der Diffusionskoeffizient der positiven Ionen, n_p ihre spez. Zahl, P_p ihr Partialdruck, so gilt (§ 114):

$$n_p \cdot \varepsilon = \frac{v_p \cdot P_p}{k_p} \quad .$$

Die Größe $n_p \cdot \varepsilon$ stellt die in 1 cm^3 enthaltene elektrische Ladung dar, wenn der Druck der Ionen gleich P_p ist. Setzen wir P_p gleich 1 Atmosphäre (760 mm Hg), also gleich $1{,}014 \cdot 10^6$ $g \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-2}$, so gibt $n_p \cdot \varepsilon$ die positive Elektrizitätsmenge, die bei 760 mm Partialdruck der positiven Ionen und bei Zimmertemperatur in 1 cm^3 enthalten sind. Nun ist bei 760 mm in Luft

$$v_p = 1{,}25 \cdot 300 \quad , \qquad k_p = 0{,}028 \quad .$$

Es berechnet sich darum

$$n_p \cdot \varepsilon = 1{,}3 \cdot 10^{10}$$

in elektrostatischen Einheiten. Nahezu die gleiche Zahl erhält man für das negative Ion und für die Ionen in anderen Gasen als in Luft.

Nun entwickelt die elektrostatische Einheit der Stromstärke in Elektrolyten, deren positives Ion Wasserstoff ist, an der Kathode $3{,}866 \cdot 10^{-11}$ cm^3 Wasserstoff oder $2 \cdot 3{,}866 \cdot 10^{-11}$ cm^3 Wasserstoffionen bei 760 mm Druck. Für die elektrolytischen Wasserstoffionen ist darum die Ladung der Volumeneinheit

$$n_p \cdot \varepsilon = 1{,}29 \cdot 10^{10}$$

in elektrostatischem Maße.

Aus der Übereinstimmung der Werte von $n_p \cdot \varepsilon$ für die Ionen in Gasen und in Elektrolyten ist zu schließen, daß das einwertige Ion in Gasen die gleiche elektrische Ladung besitzt wie in Elektrolyten.

§ 126. **Methode von Townsend und J. J. Thomson.**[2] — Die Methoden, welche zur experimentellen Bestimmung der Ionenladung angewendet worden sind, benützen die Erscheinung der Bildung von Nebeltröpfchen an Ionen. Diese Erscheinung ist weiter unten ausführlich behandelt; hier sei folgendes über sie vorausgenommen. In einem staub- und ionenfreien Gase kann man den Wasser-

[1] John S. Townsend, Ph. Tr. **193.** 129. 1899. — [2] John S. Townsend, Ph. M. **45.** 125. 1898. J. J. Thomson, ibid. **46.** 528. 1898; **48.** 557. 1899.

dampfdruck beträchtlich über seinen Sättigungsdruck erhöhen, ohne daß Kondensation eintritt. Sind dagegen Ionen vorhanden, so bilden sich bei genügender Übersättigung des Wasserdampfes an den einzelnen Ionen Wassertröpfchen; in dem feuchten übersättigten ionisierten Gase zeigt sich ein Nebel. Dessen Tröpfchen sinken samt der an ihnen haftenden elektrischen Ladung, getrieben von der Schwerkraft, langsam zu Boden. Infolge der Reibung der Wassertröpfchen an dem Gase nehmen sie hierbei eine konstante Fallgeschwindigkeit u an. Diese läßt sich bestimmen, indem man zu zwei verschiedenen Zeiten die Lage der oberen Grenzfläche des fallenden Nebels ermittelt. Die Geschwindigkeit u ist mit dem Radius r des Tröpfchens, dem Reibungskoeffizienten der Luft ϱ und der Gravitationskonstante g durch folgende Gleichung verbunden:

$$u = \frac{2}{9} \frac{g \cdot r^2}{\varrho} \quad ;$$

hierin ist

$$g = 981 \quad , \qquad \varrho = 1,8 \cdot 10^{-4} \quad .$$

Ist m die Masse des Tröpfchens, so gilt

$$m = 3,1 \cdot 10^{-9} \cdot u^{3/2} \quad .$$

Bestimmt man einerseits die Größe $N \cdot \varepsilon$, also die Elektrizitätsmenge in dem betrachteten Volumen, andererseits die Zahl N der Nebeltröpfchen, so erhält man die Ladung ε. Die Größe $N \cdot \varepsilon$ wird mit Hilfe des Elektrometers bestimmt; N wird ermittelt, indem man einerseits die Gewichtsmenge Q des kondensierten Wassers, andererseits die Masse m des einzelnen Tröpfchens bestimmt, es ist dann

$$N = \frac{Q}{m} \quad .$$

TOWNSEND hat das Prinzip der vorstehenden Methode in folgender Ausführung angewendet, um die Ladung ε an den Ionen zu bestimmen, welche in den Gasen enthalten sind, die an der Kathode oder Anode eines Elektrolyten frei werden. Wie erwähnt (§ 50), ist der Sauerstoff und der Wasserstoff, der aus warmer verdünnter Schwefelsäure elektrolytisch entwickelt wird, positiv geladen, während der Sauerstoff von der Anode einer Kaliumhydroxydlösung negative Ladung zeigt. Zur Bestimmung von ε verfuhr in diesem Falle TOWNSEND folgendermaßen. Das positiv oder negativ geladene Gas leitete er von der elektrolytischen Zelle weg durch erwärmtes Wasser hindurch, so daß es sich bei höherer Temperatur mit Wasserdampf sättigen konnte; darauf wurde es in ein niedriger temperiertes Röhrensystem geleitet, so daß durch Abkühlung Übersättigung und Tropfenbildung an den Ionen herbeigeführt wurde. Das Gas wurde dann durch drei kleine Gefäße mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und gab an diese seinen ganzen Wassergehalt und einen Teil seiner Ladung ab; indem das entfeuchtete Gas in ein größeres Gefäß geleitet wurde, dessen metallische Außenfläche mit einem Elektrometer verbunden war, konnte der Rest seiner elektrischen Ladung bestimmt werden. Ist die Gesamtladung des Gases E, sein Volumen V, so ist die elektrische Dichte

$$n \cdot \varepsilon = \varrho = \frac{E}{V} \quad .$$

Ist ferner Q die gesamte Gewichtszunahme der Schwefelsäuregefäße, q die berechnete Gewichtsmenge Wasser, welche bei der Temperatur der Schwefelsäuregefäße das Volumen V mit Dampf sättigt, so ist die in 1 cm^3 kondensierte Wassermenge $(Q - q)/V$. Indem TOWNSEND die Schwefelsäure entfernte, die

Kondensationswolke in ein Gefäß strömen ließ und hierin die Fallgeschwindigkeit u beobachtete, erhielt er die Masse m des einzelnen Teilchens. Es ergab sich so

$$\varepsilon = \frac{E \cdot m}{Q - q} \quad .$$

Für das positive Sauerstoffion fand TOWNSEND $\varepsilon = 2{,}4 \cdot 10^{-10}$, für das negative $\varepsilon = 2{,}9 \cdot 10^{-10}$, für das positive Wasserstoffion $1{,}5 \cdot 10^{-10}$.

J. J. THOMSON hat in ähnlicher Weise die Ionenladung in Luft und Wasserstoff bei Ionisierung durch Röntgenstrahlen bestimmt. Das ionisierte, mit Wasserdampf gesättigte Gasvolumen befand sich über Wasser. Die Übersättigung wurde dadurch hervorgebracht, daß das Volumen einer adiabatischen Ausdehnung und damit einer Abkühlung unterworfen wurde. Die Beobachtung der Fallgeschwindigkeit der Nebelwolke, welche sich bei der adiabatischen Ausdehnung im ionisierten Gase bildete, lieferte die Masse m des einzelnen Nebeltröpfchens. Die Gewichtsmenge q kondensierten Wasserdampfes in 1 cm³ wurde nach der Formel berechnet

$$L \cdot q = c_v \cdot d \cdot (t - t_2) \quad ;$$

hierin ist L die latente Verdampfungswärme des Wassers, c_v die spez. Wärme des Gases bei konstantem Volumen, d die spez. Dichte des Gases, t_2 die niedrigste Temperatur, welche durch die Ausdehnung erreicht wurde, t die Temperatur, bei der die Tröpfchen ihre volle Größe angenommen hatten. Die Größe $t - t_2$ läßt sich aus dem Verhältnis des Volumens vor der Ausdehnung zu dem Volumen nach der Ausdehnung berechnen. Mit Hilfe des Elektrometers wurde wieder die elektrische Ladung $N \cdot \varepsilon = E$ des Gasvolumens im stationären Zustand ermittelt. Es konnte dann

$$\varepsilon = \frac{E \cdot m}{V \cdot q}$$

berechnet werden. Für Luft ergab sich $\varepsilon = 6{,}5 \cdot 10^{-10}$, für Wasserstoff $\varepsilon = 6{,}7 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten.

Nach der gleichen Methode bestimmte THOMSON die Ladung der Ionen, welche von einer negativ geladenen Zinkplatte bei ultravioletter Beleuchtung in den angrenzenden Gasraum frei werden. Er fand in diesem Falle $\varepsilon = 6{,}8 \cdot 10^{-10}$.

§ 127. **Methode von H. A. Wilson.**[1] — Ein mit Wasserdampf gesättigtes Gas sei zwischen zwei parallele Plattenelektroden gefaßt; es werde mit Röntgenstrahlen ionisiert und unmittelbar nach Aufhören der Röntgenstrahlung einer adiabatischen Ausdehnung unterworfen und so zur Nebelbildung gebracht. Ist zwischen den Plattenelektroden im Gasraume die elektrische Kraft Null, so rührt die Geschwindigkeit u_1, mit welcher die Wolke oder das einzelne Tröpfchen zu Boden fällt, lediglich von der Schwerkraft $m \cdot g$ her, wo m die Masse des einzelnen Teilchens, g die Erdbeschleunigung ist. Es ist u_1 proportional $m \cdot g$, also

$$u_1 = k \cdot m \cdot g \quad .$$

Beobachtet man zweitens die Fallgeschwindigkeit u_2, wenn außer der Schwerkraft auch noch eine elektrische Kraft X auf die Tröpfchen wirkt, so ist

$$u_2 = k \cdot (m \cdot g + \varepsilon \cdot X) \quad .$$

In dem Verhältnis

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{m \cdot g}{m g + \varepsilon \cdot X}$$

[1] H. A. WILSON, Ph. M. **5**. 429. 1903.

lassen sich u_1, u_2 und X durch Beobachtung bestimmen; außerdem ist

$$m = 3{,}1 \cdot 10^{-9} \cdot u_1^{3/2} \quad ;$$

folglich läßt sich ε berechnen. Diese Methode ergab für Luft $\varepsilon = 3{,}1 \cdot 10^{-10}$.

§ 128. **Das Elementarquantum.**[1] — Die Ionenladung ε stellt die kleinste Elektrizitätsmenge dar, welche sich bis jetzt hat nachweisen lassen; jede größere Elektrizitätsmenge ist lediglich ein Vielfaches der Ionenladung; eine Weiterteilung von ε ist uns bisher noch in keiner Erscheinung entgegengetreten. ε heißt darum auch das Elementarquantum der Elektrizität; dieses stellt eine universelle Naturkonstante dar. Es besitzt in Gasen und in Elektrolyten und wahrscheinlich auch in Metallen den gleichen Wert und zwar sowohl wenn es frei für sich allein als Ion, als auch wenn es in dem Neutralverband eines Atoms auftritt. Aus dem elektrochemischen Äquivalent des Wasserstoffes und der sogen. LOHSCHMIDTschen Zahl, weche die kinetische Gastheorie für die Zahl der Moleküle in 1 cm³ ergibt, läßt sich das Elementarquantum für das einwertige elektrolytische Ion berechnen. PLANCK hat ε auf Grund der elektromagnetischen Strahlungstheorie berechnet. Oben haben wir Methoden zur experimentellen Bestimmung des ε an Gasionen kennen gelernt. In der nachstehenden Tabelle sind die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werte von ε in elektrostatischem Maße zusammengestellt.

Autor	ε	Bemerkungen
RICHARZ (1890) . .	$1{,}29 \cdot 10^{-10}$	Elektrolytisches Ion
TOWNSEND (1898) . .	$3{,}0 \cdot 10^{-10}$	Ion in Sauerstoff
THOMSON (1898) . .	$6{,}5 \cdot 10^{-10}$	Ion in Luft
„ (1899) . .	$6{,}8 \cdot 10^{-10}$	Negatives Ion aus Zink in Luft
„ (1903) . .	$3{,}4 \cdot 10^{-10}$	Ion in Luft
PLANCK (1901) . . .	$4{,}69 \cdot 10^{-10}$	Elektron als Strahlungsträger
WILSON (1903) . . .	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$	Ion in Luft

Der genaueste Wert für ε dürfte $3 \cdot 10^{-10}$ sein, wie er aus den zuverlässigen experimentellen Bestimmungen TOWNSENDS, THOMSONS und WILSONS sich ergibt.

VI. Abscheidung der Ionen.

§ 129. **Allgemeines über elektrische Konzentrationsänderung.**[2] — Die elektrische Strömung ist eine geordnete Bewegung von positiver Elektrizität in einer bestimmten Richtung und von negativer Elektrizität in der entgegengesetzten Richtung. Da die Elektrizität atomistisch an die Ionen verteilt ist, so bedeutet die Verschiebung von Elektrizität zugleich auch eine Verschiebung von Masse. Wir nehmen hier und im folgenden, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist, an, daß in dem betrachteten Leiter nur eine positive und eine negative Ionenart vorhanden ist.

Ist in einem Querschnitt I_p die Stromstärke der positiven, I_n der negativen Ionen, ε die Ionenladung, N_p bezw. N_n die Zahl der positiven bezw. negativen Ionen, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt strömen, so gilt:

[1] W. WEBER, Ges. Werke **4.** 279. G. J. STONEY, Belfast Meet. Br. Ass. August 1874; Trans. R. Dubl. Soc. (2) **4.** 563. 1891. H. A. LORENTZ, W. A. **9.** 641. 1880. H. v. HELMHOLTZ, Journ. chem. Soc. Juni 1881; Vortr. u. Red. **2.** 275. E. BUDDE, W. A. **25.** 562. 1885. F. RICHARZ, Sitz.-Ber. Niederrh. Ges. f. Naturk. **47.** 113. 1890; **48.** 18. 1891; W. A. **52.** 385. 1894. H. EBERT, Arch. Sc. (3) **25.** 489. 1891; W. A. **49.** 651. 1893. E. WIECHERT, Sitz.-Ber. phys.-ök. Ges. Königsberg 1897. p. 1; Gött. Nachr. 1898. p. 1. 260. JOHN S. TOWNSEND, Ph. M. **45.** 125. 1898. J. J. THOMSON, Ph. M. **46.** 528. 1898; **48.** 557. 1899; **5.** 346. 1903. M. PLANCK, A. Ph. **4.** 564. 1901. H. A. WILSON, Ph. M. **5.** 429. 1903. — [2] J. STARK, A. Ph. **3.** 510. 1900; Ph. Z. **2.** 4. 1900.

$$N_p = \frac{I_p}{\varepsilon} \quad \text{und} \quad N_n = \frac{I_n}{\varepsilon} \quad .$$

Zwei Querschnitte x_1 und x_2 sollen den Abstand $(x_2 - x_1)$ besitzen. Treten durch x_1 in den Zwischenraum N_{p_1} positive Ionen und durch x_2 aus ihm N_{p_2} positive Ionen wieder heraus, so werden in dem Zwischenraume $(x_2 - x_1)$ von der elektrischen Strömung

$$N_{p_1} - N_{p_2} = \frac{I_{p_1}}{\varepsilon} - \frac{I_{p_2}}{\varepsilon} \quad .$$

positive Ionen abgeschieden, wenn der positive Strom I_p von x_1 nach x_2 oder in der Richtung Anode–Kathode abnimmt, dagegen aus dem Zwischenraume weggeführt, wenn der positive Strom in der Richtung Anode–Kathode zunimmt. Analog werden

$$N_{n_1} - N_{n_2} = \frac{I_{n_1}}{\varepsilon} - \frac{I_{n_2}}{\varepsilon}$$

negative Ionen abgeschieden bezw. weggeführt, wenn der negative Strom in der Richtung Kathode–Anode ab- bezw. zunimmt.

Was oben für das Leiterstück $(x_2 - x_1)$ abgeleitet wurde, läßt sich in folgender Weise auch für das Leiterelement dx formulieren. Für den stationären Strom gilt

$$\frac{dI_g}{dx} = \frac{dI_p}{dx} + \frac{dI_n}{dx} = 0 \quad .$$

Wie man sieht, braucht nicht notwendig

$$\frac{dI_p}{dx} - \frac{dI_n}{dx} = 0$$

zu sein. In einem inhomogenen Leiter oder in der Grenzfläche zweier Leiter ändert sich dagegen im allgemeinen räumlich die positive und negative Stromstärke. Hierbei ist aber immer die Beziehung

$$\frac{dI_p}{dx} = - \frac{dI_n}{dx}$$

erfüllt; nimmt also in einem Leiterelement dx die positive Stromstärke in der Richtung Anode–Kathode um den Betrag dI_p zu, so nimmt in derselben Richtung die negative Stromstärke um einen gleichen Betrag ab. Und ist in dem betrachteten Querschnitt dI_p/dx von Null verschieden, so werden positive und ebensoviele negative Ionen abgeschieden, wenn dI_p/dx negativ, dI_n/dx also positiv ist, dagegen tritt Fortführung ein, wenn dI_p/dx positiv ist. Eine räumliche Variation der positiven und negativen Stromstärke ist also mit einer Änderung in der räumlichen Verteilung der Ionen verbunden. Dieser Vorgang heiße elektrische Konzentrationsänderung.

Hinsichtlich der Abscheidung von Ionen oder der elektrischen Konzentrationsänderung sind zwei Fälle zu unterscheiden, erstens die Strömung im Innern eines Leiters, zweitens die Strömung in der Grenzfläche zweier Leiter. Im ersten Falle wandern durch denselben Querschnitt sowohl positive wie negative Ionen desselben Leiters. Im zweiten Falle wandern durch die Grenzfläche im allgemeinen nicht gleichzeitig positive Ionen des einen und negative Ionen des zweiten Leiters; in der Regel können nämlich die Ionen aus einem festen oder flüssigen Leiter nicht in den angrenzenden gasförmigen Leiter übertreten.

Dann findet folgendes statt: erstens müssen die auf die Grenzfläche zuwandernden Ionen des Gases aus diesem in den festen oder flüssigen Leiter, also von einem Medium in ein anderes verschoben werden. Zweitens wird die unmittelbar an der Grenzfläche liegende Schicht des Gases frei von wegwandernden Ionen des Gases; unmittelbar an der anodischen Grenzfläche ist darum die Stromstärke I_p der positiven Gasionen Null, da die positive Ionisation Null ist; sie nimmt dann bis zur kathodischen Grenzfläche zu und ist hier im Maximum gleich I_g. Hier ist I_n Null, nimmt dagegen nach der Anode zu und erreicht hier den Maximalwert I_g. An die Anode treten darum

$$N_n = \frac{I_n}{\varepsilon} = \frac{I_g}{\varepsilon}$$

negative, an die Kathode

$$N_p = \frac{I_p}{\varepsilon} = \frac{I_g}{\varepsilon}$$

positive Ionen; es werden also an der Anode ebensoviele negative wie an der Kathode positive Ionen abgeschieden; die Zahl der abgeschiedenen Ionen ist hier wie dort proportional der gesamten Stromstärke.

§ 130. **Entionisierung eines durchströmten Gasvolumens.**[1] — Wenn in einem zwischen Elektroden gefaßten Gase an der Anode $I_p = 0$, $I_n = I_g$ und der Kathode $I_n = 0$, $I_p = I$ ist, so erfolgt eine auf das ganze Gasvolumen sich erstreckende elektrische Konzentrationsänderung. Die Zahl der aus ihm in der Zeiteinheit weggeführten positiven Ionen ist

$$N_p = \frac{1}{\varepsilon}\int\limits_{\text{Anode}}^{\text{Kathode}} \frac{dI_p}{dx}\cdot dx = \frac{I_g}{\varepsilon}\,,$$

die Zahl der negativen

$$N_n = \frac{1}{\varepsilon}\int\limits_{\text{Kathode}}^{\text{Anode}} \frac{dI_p}{dx}\cdot dx = \frac{I_g}{\varepsilon}\,.$$

Dieses Resultat wurde bereits oben erhalten; denn es müssen ebensoviele positive und negative Ionen aus dem durchströmten Leiter verschwinden, als an die Elektroden abgeschieden werden. Ein durchströmtes Gas verliert also durch Elektrolyse in der Zeiteinheit eine der gesamten Stromstärke proportionale Anzahl von positiven und negativen Ionen. Werden nicht fortwährend wieder neue Ionen durch einen Ionisator oder Elektrisator erzeugt; so wird das durchströmte Gas in kurzer Zeit entionisiert.

Die Entionisierung eines Gases durch einen elektrischen Strom kann man in folgender Weise zeigen. An einem Orte A ionisiert man ein Gas durch einen beliebigen Ionisator; dieser soll nur an dem Orte A, nicht auch an B oder auf dem Wege von A nach B wirken. An B befinden sich zwei mit einem Elektrometer oder Galvanometer in geeigneter Weise verbundene Metallelektroden zum Nachweis der Ionisation des Gases an B. Von A bläst man das ionisierte Gas nach B; auf dem Wege sinkt dann zwar durch Molisierung die Ionisation des

[1] C. Matteucci, A. Ch. Ph. (3) **28.** 389. 1850. W. Giese, W. A. **17.** 255. 1882. J. Elster u. H. Geitel, ibid. **39.** 323. 1890. A. Naccari, Atti di Torino **25.** 384. 1889/90. J. J. Thomson u. E. Rutherford, Ph. M. (5) **42.** 392. 1896. E. Villari, C. R. **123.** 559. 1896; N. C. (4) **5.** 203. 1897. Th. des Coudres, W. A. **62.** 143. 1897. H. A. Wilson, Ph. Tr. **192.** 517. 1899. H. Geitel, Ph. Z. **2.** 119. 1900.

Gases; bei hinreichender Geschwindigkeit kommt dieses aber immerhin mit einem Teile seiner anfänglichen Ionisation in B an; diese kann hier elektrometrisch oder galvanometrisch nachgewiesen werden. Die Ionisation in B nimmt aber sofort einen kleinen Betrag an, wenn man durch das Gas auf dem Wege von A nach B etwa zwischen einer vom Gase durchströmten Metallröhre und einem in ihrer Achse ausgespannten Drahte einen elektrischen Strom leitet; dieser schlägt dann die Ionen aus dem Gase an seine Elektroden nieder.

Nach dem Vorstehenden erklärt sich auch folgende Beobachtung. Man bringe unmittelbar über eine Flamme ein Paar von Elektroden und darüber ein zweites Paar. Der elektrische Strom zwischen den oberen Elektroden wird kleiner; sowie man gleichzeitig zwischen den unteren einen Strom übergehen läßt.

Die Entionisierung eines Gases durch einen elektrischen Strom tritt nicht bloß für den Fall ein, daß ein ionisiertes Gas der Wirkung eines Ionisators entzogen wird, sondern findet auch in einer stationären Strömung statt, während der Ionisator wirksam ist. Damit die Strömung stationär sein kann, muß der Ionisator nicht bloß die durch Molisierung verschwundenen, sondern auch die von der Strömung weggeführten Ionen beständig neu ersetzen (vgl. § 8).

Die Entionisierung eines Leiters durch eine elektrische Strömung kann in ihrer Wirkung auf das ganze Leitervolumen nur dann bemerkbar werden, wenn die Zahl der in der Zeiteinheit abgeschiedenen Ionen nicht sehr klein ist im Verhältnis zu der Gesamtzahl der Ionen im Leiter. Im anderen Falle wird die Wirkung der Entionisierung nur in der Nähe der Elektroden bemerkbar.

§ 131. **Innere Ladungen an den Elektroden.**[1] — Im Vorhergehenden wurde die elektrische Konzentrationsänderung, die infolge der Ionenabscheidung an die Elektroden eintritt, auf das ganze durchströmte Gasvolumen zur Berechnung gewisser Erscheinungen bezogen. In Wirklichkeit verteilt sie sich nicht gleichmäßig auf das ganze Volumen, sondern ist unmittelbar an den Elektroden am größten, in der Mitte zwischen diesen am kleinsten. Wir beschränken uns im folgenden auf die unselbständige Strömung und nehmen zunächst an, daß bei Abwesenheit der elektrischen Strömung das Gas durch einen sekundären Ionisator räumlich konstant ionisiert sei.

An der Anode ist infolge einer elektrischen Strömung n_p nahezu gleich Null, n_n dagegen von Null verschieden. Die Differenz $(n_p - n_n) \cdot \varepsilon$ stellt die in der Volumeneinheit enthaltene Ladung dar. Demgemäß ist unmittelbar an der Anode eine innere elektrische negative, an der Kathode eine positive Ladung vorhanden. Von der Anode weg nimmt n_p rasch zu und wird in einigem Abstand von ihr gleich n_n; die negative Ladung erstreckt sich also von der Anode nur bis zu dem Querschnitt A_a auf die Länge l_a. Ebenso liegt an der Kathode nur bis zu dem Querschnitt A_k auf der Strecke l_k eine innere positive Ladung. Zwischen A_a und A_k ist keine innere Ladung vorhanden, da hier $n_p = n_n$ ist; die positive bezw. negative Stromstärke heiße hier die mittlere I_{pm} bezw. I_{nm}; es gilt dann

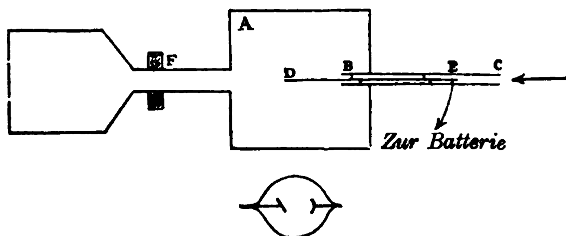
$$\frac{I_{pm}}{I_{nm}} = \frac{v_{pm}}{v_{nm}} \quad ,$$

solange das OHMsche Gesetz gilt. Die Schicht an der Anode mit der Dicke l_a heiße anodische Ladungsschicht, die Schicht an der Kathode mit der Dicke l_k heiße kathodische Ladungsschicht.

Die inneren Ladungen an den Elektroden lassen sich durch folgende Versuchsanordnung (Figur 212, nach RUTHERFORD) nachweisen. A ist ein Metall-

[1] E. RUTHERFORD, Ph. M. **43**. 241. 1897. J. ZELENY, Ph. R. **8**. 161. 1899. E. RIECKE, Gött. Nachr. 1903. Heft 1.

zylinder, in ihn führt die Glasröhre *BC*, in dieser befindet sich der Draht *DE*, dieser ragt auf eine kurze Strecke frei in den Metallzylinder. Aus diesem führt eine Röhre, auf sie ist isoliert ein Metallgefäß mit einigen Öffnungen aufgesetzt. Dieses ist mit einem Elektrometer verbunden, das zum Nachweis einer elektrischen Ladung in seinem Inneren dient. Man ionisiert das Gas in *A* durch Röntgenstrahlen, verbindet den Draht *DE* mit dem einen Pole einer Batterie und leitet den anderen Pol und *A* zur Erde ab; es fließt dann zwischen Draht und



Figur 212.

Zylinder ein elektrischer Strom. Sobald man dann das Gas an dem Draht entlang nach dem abschließenden Gefäß bläst, zeigt das Elektrometer eine Ladung an, welche das entgegengesetzte Vorzeichen wie der Draht hat. Wirken die Röntgenstrahlen nicht, so wird die Elektrometernadel nicht abgelenkt. Durch den mechanischen Zwang des Gasstromes wird die innere Ladung, die im Gase unmittelbar an der Elektrode sitzt, offenbar mitgerissen und fortgeführt.

§ 132. **Konzentrationserniedrigung und Spannungsabfall in den Ladungsschichten.**[1] — Die Zahl der Ionen, welche von einem stationären Strome in der Zeiteinheit aus der anodischen bezw. kathodischen Ladungsschicht weggeführt werden, ist

$$N_p = \frac{1}{\varepsilon}\int_0^{l_a} \frac{d I_p}{d x} \cdot d x = \frac{I_{pm}}{\varepsilon}$$

bezw.

$$N_n = \frac{1}{\varepsilon}\int_0^{l_k} \frac{d I_n}{d x} \cdot d x = \frac{I_{nm}}{\varepsilon} \quad .$$

Aus der anodischen Ladungsschicht werden also in der Zeiteinheit I_{pm}/ε Ionenpaare, aus der kathodischen Schicht I_{nm}/ε Ionenpaare von der elektrischen Strömung weggeführt; in der stationären elektrischen Strömung ist darum an den Elektroden infolge der Verminderung der Ionisation die Leitfähigkeit immer kleiner als im Innern des durchströmten Gases. Die Erniedrigung der Ionisation ist um so größer, je größer bei konstanter mittlerer Ionisation die Stromstärke ist.

Für die Zahlen der aus der anodischen bezw. kathodischen Ladungsschicht weggeführten Ionenpaare N_p bezw. N_n gilt

[1] P. ERMAN, GILB. Ann. **11.** 150. 1802; **22.** 14. 1806. TH. ANDREWS, Ph. M. **9.** 176. 1836. W. HANKEL, P. A. **81.** 213. 1850; **108.** 146. 1859. W. HITTORF, P. A. **136.** 233. 1869; P. A. Jubelbd. 1874. 435. F. BRAUN, P. A. **154.** 481. 1875; W. A. **3.** 346. 1878. P. FUCHS, ibid. **155.** 252. 1875. H. A. WILSON, Ph. Tr. **192.** 511. 1899. J. STARK, W. A. **68.** 945. 1899; A. Ph. **2.** 62. 1900; **3.** 500. 1900; **13.** 375. 1904; Ph. Z. **1.** 441. 1900. G. MOREAU, C. R. **135.** 899. 1902. A. G. ROSSI und A. SELLA, N. C. **4.** 94. 1902. G. C. SCHMIDT, A. Ph. **12.** 622. 1903. F. L. TUFTS, Ph. Z. **5.** 76. 1904.

$$\frac{N_p}{N_m} = \frac{I_{pm}}{I_{pm}} = \frac{v_p}{v_n} \quad .$$

Da v_n in der Regel in Gasen größer ist als v_p, so wird an der Kathode die Ionisation und damit das Leitvermögen durch die elektrische Strömung stärker erniedrigt als an der Anode. Untersucht man mittels der Methode der Querströme die Leitfähigkeit an der Anode und an der Kathode, so findet man hier einen kleineren Wert als dort.

Da der Widerstand der Ladungsschichten größer ist als gleich langer anfänglich gleichartiger Schichten im Innern des Gases, so ist in ihnen der Abfall der Spannung ein stärkerer als im Gasinnern und an der Kathode ist er wieder stärker als an der Anode, da dort infolge der größeren negativen Ionengeschwindigkeit die Ionisation stärker erniedrigt wird. Dies zeigen in der Tat sämtliche Messungen des Spannungsabfalles in unselbständigen Strömungen (vgl. § 53). Ist die anfängliche Leitfähigkeit an der Kathode kleiner als an der Anode, so schafft sich der Strom durch die von ihm bewirkte Ionisationserniedrigung einen größeren Widerstand und ist darum schwächer, als wenn das Umgekehrte der Fall ist. Das gleiche tritt ein, wenn an der Kathode der Querschnitt der Strombahn kleiner ist als an der Anode. Umgekehrt wird die Stärke einer unselbständigen Strömung mehr erhöht, wenn man den Stromquerschnitt oder die Ionisation an der Kathode größer macht, als wenn man dasselbe an der Anode tut. In diesem Sinne erklären sich folgende Beobachtungen.

Ist bei einem unselbständigen Strome durch ein Flammengas oder ein auf andere Weise erhitztes Gas die Kathode heißer oder größer als die Anode, so ist der Strom stärker als wenn das Umgekehrte der Fall ist. Bringt man an die Kathode eines Stromes durch eine Bunsenflamme eine Salzperle, so wächst die Stromstärke beträchtlich; an der Anode bewirkt die Salzperle nur eine geringe Vermehrung der Stromstärke.

Man lasse die Pole einer Batterie vermittelst Drähte in eine abgeleitete Flamme tauchen und verbinde einen jeden mit einem Elektroskop; das negative zeigt dann eine stärkere Divergenz als das positive wegen des stärkeren Spannungsabfalles an der Kathode. Verbindet man den einen Pol mit einem in die Flamme tauchenden glühenden Drahte, den anderen mit dem kalten Metallbrenner und der Erde, so zeigt ein mit dem Drahte verbundenes Elektroskop, starke Divergenz, wenn der Draht positiv ist, schwache, wenn er negativ ist. Es hat so den Anschein, als ob die Flamme nur die negative Elektrizität ableitete; in Wirklichkeit wird die Erscheinung bedingt durch die verschiedene Ionisationserniedrigung an der verschieden heißen Kathode.

Bestrahlt man die eine Elektrode stärker mit Röntgen- oder Becquerelstrahlen, so ist bei konstanter elektromotorischer Kraft der Strom stärker, wenn er die stärker bestrahlte oder sekundär stärker strahlende Elektrode zur Kathode hat.

Läßt man zwischen zwei Elektroden, von denen die eine eine größere Fläche hat oder an eine stärker ionisierte Gasschicht grenzt, einen unselbständigen Wechselstrom fließen, so zeigt ein eingeschaltetes Galvanometer einen Gleichstrom an.

§ 133. **Trennung gemischter Gase.** — Sind in einem Gase verschiedenartige Ionen, beispielsweise zwei Arten positiver Ionen, so setzt sich der positive, Strom I_p aus zwei Teilen zusammen, einem Strom I_{p_1} der ersten und einem Strom I_{p_2} der zweiten Ionenart. Wenn die Werte von I_{p_1} und I_{p_2} unmittelbar an der Kathode gleich I_{p_1}'und I_{p_2}' sind, so gilt hier

$$I_g = I_{p_1}' + I_{p_2}' \quad .$$

Es werden also an der Kathode im ganzen in der Zeiteinheit I_g/ε positive

Ionen abgeschieden, darunter I_{p_1}'/ε von der ersten, I_{p_2}'/ε von der zweiten Ionenart. Gehören nun die zwei Ionenarten verschiedenen Gasen an und verzweigt sich der positive Strom an der Kathode nicht nach dem durchschnittlichen Mischungsverhältnis in die zwei Gase, so bewirkt er bis zu einem gewissen Maße eine Trennung der zwei Gase.

Die im vorstehenden theoretisch behandelte Erscheinung liegt wohl in folgenden Beobachtungen[1] vor. Stellt man in einem Gemisch zweier Gase (*H* und *Cl*) einen Glimmstrom her, so überwiegt an der einen Elektrode das Spektrum des einen, an der anderen das Spektrum des anderen Gases. Kehrt man den Strom um, so bleiben diese Spektren noch für kurze Zeit an den Elektroden erhalten, kehren sich dann aber ebenfalls um. Läßt man durch ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff längere Zeit einen Glimmstrom gehen und sperrt dann in geeigneter Weise den Gasraum um die Kathode ab von dem Gasraum um die Anode, so enthält jener mehr Wasserstoff als dieser, wie die spektrale Untersuchung zeigt.

§ 134. **Faradays erstes elektrolytisches Gesetz.** — Oben im § 129 wurde das erste Faradaysche elektrolytische Gesetz abgeleitet. Es ist nach diesem die Zahl der an eine Elektrode abgeschiedenen Ionen oder allgemeiner, es ist die Zahl der an eine Elektrode abgeschiedenen Valenzen oder Elementarquanta proportional der gesamten Stromstärke. In dieser allgemeinen Fassung läßt sich das Faradaysche Gesetz in folgender Weise auch für Gase[2] bestätigen.

Als Gas benützt man einen Dampf von einem Alkalisalz, gemischt mit Luft und Wasserdampf; das Gemisch, das aus einem Zerstäuber von einer wässerigen Lösung bestimmter Konzentration kommt, leitet man in eine glühende Platinröhre; in diese taucht an der Öffnung in die freie Luft axial ein Platinstift. Röhre und Stift werden durch ein Galvanometer und eine große elektromotorische Kraft (800—1000 Volt) miteinander verbunden. Oberhalb einer Temperatur von ungefähr 1300° ist dann die Stromstärke durch den heißen Salzdampf so gut wie unabhängig von der Temperatur; hieraus ist zu schließen, daß dann nahezu alle Salzmoleküle bezw. Metallatome (vgl. § 11) ionisiert sind; die Luft- und Wassermoleküle werden bei dieser Temperatur erst wenig dissoziiert. Soviel Metallatome darum bei 1300° zwischen die Elektroden treten, ebensoviele positive und negative Ionen sind zwischen diesen vorhanden. Indem man eine genügend große elektromotorische Kraft zwischen den Elektroden wirken läßt, indem man also die Stromstärke gesättigt macht, kann man alle Ionen an den Elektroden niederschlagen, bevor sie in die kalte Luft heraustreten. Falls dem Faradayschen Gesetz genügt wird, muß dann die Stromstärke proportional der Salzkonzentration in elektrochemischen Äquivalenten sein. Die Beobachtung zeigt nun in der Tat, daß für ein und dasselbe Salz die gesättigte Stromstärke oberhalb 1300° proportional der Konzentration ist, ferner daß bei gleicher Konzentration in Äquivalenten Salze von Na, K, Li, Rb, Cs die gleiche gesättigte Stromstärke ergeben. Bestimmt man die Salzmenge, welche in der Zeiteinheit die Elektroden passiert, und berechnet das elektrochemische Äquivalent, so findet man für dieses den gleichen Wert wie für das Salz bezw. Metall in wässeriger Lösung.

Sind in einem elektrischen Strome zwei Ionenarten desselben Vorzeichens vorhanden, so gilt das Faradaysche Gesetz wohl für die Summe der zusammen mit den Ionen beider Arten an die Elektrode abgeschiedenen Valenzen. Es schiene indes nicht mehr zu gelten, wenn man es irrtümlicherweise nur für die

---

[1] E. C. Baly, Ph. M. **35.** 200. 1893. J. J. Thomson, Pr. R. S. **58.** 244. 1895. —
[2] H. A. Wilson, Ph. M. **4.** 207. 1902.

Ionen der einen Art prüfen wollte; diese würden dann in geringerer Menge abschieden werden, als es scheinbar das FARADAYsche Gesetz verlangt.

§ 135. **Nachweis elektrolytischer Abscheidung.**[1] — Man hat die Hauptstütze der Ionentheorie für flüssige Elektrolyte in der elektrolytischen Abscheidung an den Elektroden gesehen. Die Entionisierung eines Gasvolumens durch die Wanderung der Ionen, die Konzentrationsänderung an den Elektroden und die Bestimmung von Ionengeschwindigkeiten durch mechanische Ablenkung kann man als Zeugen des Vorhandenseins elektrischen Massentransportes anrufen. Was den Nachweis von Produkten elektrolytischer Abscheidung an den Elektroden betrifft, so sind bei den Gasen zwei Fälle zu unterscheiden.

In den Elektrolyten besteht die Ionisation darin, daß von dem metallischen Bestandteil der gelösten chemischen Verbindung ein negatives Elektron sich losgelöst hat, jedoch an dem metalloidalen Bestandteil haften geblieben ist. Aus diesem Grunde wird hier das positive Ion durch den einen, das negative durch den anderen Bestandteil der Verbindung dargestellt. Es ist möglich, daß auch in einem chemisch zusammengesetzten Gase oder in einem Gemisch zweier Gase die positive Ladung an der einen, die negative Ladung an der andern Komponente haftet. In diesem Falle wird dann die eine Komponente an der Anode, die andere an der Kathode abgeschieden; hier tritt die zweite, dort die erste Gaskomponente auf. Die Gasionen werden sich hierbei in den meisten Fällen nicht in einer festen Schicht auf den Elektroden ablagern; sondern sowie sie an die Anode ihr negatives Elektron abgegeben bezw. an der Kathode an sich genommen haben, also neutral geworden sind, werden sie wieder in den Gasraum zurückdiffundieren. Will man ihr Auftreten an den Elektroden nachweisen, so muß man aus deren Nähe das Gas absaugen und auf den Überschuß an der einen Komponente untersuchen. Nun hat man in mehreren Fällen eine Ablagerung von Schichten an den Elektroden eines Gases beobachtet, auch zeigte die Untersuchung des abgesaugten Gases die eine Komponente an einer Elektrode im Überschuß; indes waren hierbei sekundäre chemische und thermische Wirkungen nicht ausgeschlossen.

Der zweite Fall von elektrolytischer Abscheidung in Gasen besteht in folgendem. Von einem neutralen Gasatom oder Gasmolekül wird durch einen Ionisator ein negatives Elektron losgelöst, der Rest bleibt positiv zurück. Das negative Elektron bleibt entweder frei für sich allein, ein Elektronion darstellend oder belädt sich mit neutralen Molekülen von der gleichen chemischen Masse wie das positive Ion. An der Anode wird dann das negative Elektron abgeschieden; es selbst tritt in das Anodenmetall ein und entzieht sich so dem Nachweis; die eventuell von ihm mitgeführten neutralen Gasmoleküle diffundieren dagegen wieder in den Gasraum zurück. An der Anode ist darum in diesem Falle eine Änderung der chemischen Zusammensetzung des Gases nicht zu beobachten. Das gleiche trifft an der Kathode zu; hier nämlich treten die positiven Gasionen an die Elektrodenoberfläche heran und bilden ein neutrales Gasmolekül, indem sie ein negatives Elektron aus dem Metall an sich nehmen; darauf diffundieren sie als neutrale Teilchen wieder von der Elektrode weg in den Gasraum zurück.

Im zweiten Falle ist indes zu erwarten, daß infolge der beständigen Zufuhr und Neutralisation von positiven Atomionen an der Kathode ein kleiner Überdruck des Gases gegen den übrigen Gasraum sich herstellt. Es hat sich an der Kathode des Glimmstromes in der Tat ein solcher Überdruck nachweisen lassen; allerdings ist noch nicht sicher, ob er auf eine Abscheidung von Ionen zurückzuführen ist.

[1] J. STARK, BOLTZMANN-Festschrift 1904. p. 399.

VIERTER TEIL.

Ionenstrahlen.

I. Erzeugung und Eigenschaften der Kathodenstrahlen.

§ 136. **Allgemeines über Ionenstrahlen.** — In flüssigen und festen Leitern ist die freie Weglänge der Ionen klein; ihre Geschwindigkeit im elektrischen Strome an einer gewissen Stelle ist immer an die hier herrschende elektrische Kraft geknüpft; außerhalb des elektrischen Feldes treten sie nicht in geordneter Bewegung auf. In Gasen dagegen besitzen die Ionen große freie Weglängen; werden sie durch eine Kraft abgelenkt, so nehmen sie nicht die ganze neutrale Gasmasse mit sich. Sie können hier sehr große Geschwindigkeiten annehmen und mit dieser, entgegen dem Ohmschen Gesetz, aus starken elektrischen Feldern heraus in schwache Felder treten. Indem in Gasen ein Ion vermöge seiner großen Geschwindigkeit in schwachen elektrischen und magnetischen Feldern geradlinig auf einer beträchtlichen Wegstrecke fortschreitet, nimmt es den Charakter eines Strahles an. In diesem Sinne kann man von Ionenstrahlen sprechen.

Von den Strahlen elektromagnetischer Wellen sind die Ionenstrahlen prinzipiell verschieden. Abweichend von jenen führen sie Masse und elektrische Ladung mit sich und erfahren in einem Felde magnetischer und elektrischer Kraft eine Ablenkung von ihrer Bewegungsrichtung. Untereinander unterscheiden sie sich durch das Vorzeichen ihrer Ladung und durch die Größe ihrer Masse.

Die Strahlen der negativen Elektronionen heißen Kathodenstrahlen; das einzelne Strahlteilchen ist ein negatives Elektron. Ob auch negative Atom- und Molionen den Strahlencharakter, also sehr große Geschwindigkeit annehmen können, ist experimentell noch nicht festgestellt und erscheint zweifelhaft; bei großer Geschwindigkeit verwandeln sie sich nämlich in Elektronionen, indem sie die fremde neutrale Masse verlieren.

Die Strahlen der positiven Ionen heißen Kanalstrahlen, da sie in den Kanälen der Kathode bei niedrigen Gasdrucken beobachtet werden. Sie sind zumeist Atomionen; doch scheinen auch Molionen unter ihnen vorzukommen.

§ 137. **Ursprung der Kathodenstrahlen.**[1] — Die Kathodenstrahlen sind schnell bewegte negative Elektronionen; sie werden darum erhalten, wenn man negative Ionen eine Spannungsdifferenz frei durchlaufen läßt. Je größer diese frei durchlaufene Spannungsdifferenz ist, desto größer ist die Geschwindigkeit der entstehenden Kathodenstrahlen. Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen liegt zwischen $6{,}1 \cdot 10^7$ cm$\cdot$sec^{-1} und der Lichtgeschwindigkeit.

Da besonders an der Kathode im Glimmstrome bei niedrigen Gasdrucken auf kurzer Strecke eine große Spannungsdifferenz liegt, so ist vor allem seine Kathode der Ausgangspunkt zahlreicher und schneller Kathodenstrahlen. Da weiter in Verengerungen des Glimmstromes (vgl. § 68) der Spannungsabfall groß ist, so senden auch diese nach der Anode zu Kathodenstrahlen aus. Indes auch in den übrigen Teilen des Glimmstromes, so in der positiven Lichtsäule, sind die negativen Elektronionen als Kathodenstrahlen anzusprechen; nur besitzen sie hier

[1] J. Plücker, P. A. **103**. 104. 1858; **107**. 77. 1859; **116**. 45. 1862. W. Hittorf, P. A. **136**. 198. 1869. E. Goldstein, B. B. 1876. p. 284. W. Crookes, Ph. M. (5) **7**. 57. 1879. W. Wien, W. A. **65**. 440. 1898. †P. Lenard, W. B. **108**. 1649. 1899; A. Ph. **2**. 359. 1900. J. J. Thomson, Ph. M. (5) **48**. 547. 1899. E. Merritt und O. W. Stewart, Ph. R. **11**. 230. 1900. M. Lamotte, J. Ph. **1**. 778. 1902. A. Wehnelt, V. Ph. G. **5**. 255. 1903.

eine viel kleinere Geschwindigkeit, da sie eine kleine Spannungsdifferenz frei durchlaufen haben.

Im Glimmstrom werden die Kathodenstrahlen dadurch gewonnen, daß negative Elektronionen, die den Gasatomen entstammen, beschleunigt werden. Gemäß der Identität des negativen Elektrons in den chemischen Elementen können Kathodenstrahlen von genau gleichem Charakter dadurch erzeugt werden, daß man aus einem Metall in den angrenzenden Gasraum negative Elektronen frei macht und ihnen hier durch ein elektrisches Feld eine beliebige Geschwindigkeit erteilt. Läßt man nämlich Lichtstrahlen, besonders kurzwellige, auf eine gut gereinigte Metallfläche fallen, so sendet diese langsame Kathodenstrahlen in das angrenzende Gas. Das gleiche ist der Fall, wenn Röntgenstrahlen auf ein Metall treffen; wie bereits § 28 dargelegt wurde, zeigt ein Teil der Sekundärstrahlen den Charakter von Kathodenstrahlen. Auch von einem weißglühenden Körper entweichen mäßig schnelle negative Elektronionen, also langsame Kathodenstrahlen.

Eine Quelle von Kathodenstrahlen sind endlich mehrere radioaktive Substanzen, vor allem das Radium; dieses sendet spontan Kathodenstrahlen von sehr großer Geschwindigkeit aus.

Ihre Energie und Geschwindigkeit verdanken die Kathodenstrahlen zumeist einer frei durchlaufenen Spannungsdifferenz; indes lassen sich aus primären Kathodenstrahlen dadurch sekundär andere gewinnen, daß sie auf Gasatome treffen, aus ihnen durch ihren Stoß negative Elektronen frei machen und diesen überdies noch eine Geschwindigkeit erteilen. Die sekundären Strahlen, die auf diese Weise durch die Zerstreuung primärer Kathodenstrahlen entstehen, besitzen eine kleinere Geschwindigkeit, im übrigen aber den gleichen Charakter wie die primären Strahlen.

§ 138. **Ladung.**[1] — Als negative Elektronionen führen die Kathodenstrahlen eine negative Ladung mit sich und stellen einen elektrischen Strom dar. Unter Intensität (I_{kn}) der Kathodenstrahlen, welche durch einen bestimmten Querschnitt hindurchgehen, versteht man die Menge der negativen Ladung, welche von den Strahlen in der Zeiteinheit durch den Querschnitt geführt wird. Ist N die Anzahl der in der Zeiteinheit hindurchgehenden Kathodenstrahlteilchen, ε die Ionenladung, so gilt

$$I_{kn} = N \cdot \varepsilon \quad .$$

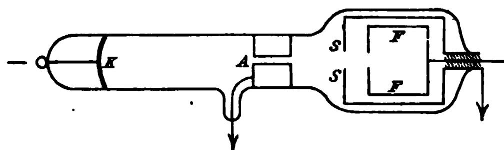
Die negative Ladung der Kathodenstrahlen weist man in folgender Art nach. Man läßt die Strahlen auf ein Metallblech, den Auffänger, fallen; in dessen Innerem und an dessen Oberfläche sammelt sich ihre Ladung zum Teil an, zum Teil verläßt sie ihn wieder sowohl durch Reflexion der Strahlen wie infolge von Ableitung durch das angrenzende ionisierte Gas. Um den Verlust durch Leitung zu verringern, gibt man dem Gase einen niedrigen Druck; um den Verlust durch Reflexion klein zu machen, stellt man den Auffänger aus Aluminium her. Verbindet man dann den Auffänger mit einem Elektrometer oder einem zur Erde abgeleiteten empfindlichen Galvanometer, so zeigt jenes eine negative Ladung an, dieses einen negativen Strom, sowie Kathodenstrahlen in den Auffänger gelangen.

Zum Nachweis der negativen Ladung von Kathodenstrahlen, welche von einem elektrischen Felde erzeugt werden, kann man sich folgender spezieller An-

---

[1] J. Perrin, C. R. **121.** 1130. 1895; Nat. **53.** 298. 1896; A. Ch. Ph. (7) **11.** 503. 1897. Mc Clelland, El. **39.** 74. 1897; Pr. R. S. **61.** 227. 1897. †J. J. Thomson, Pr. Cambr. S. **9.** 243. 1895; Ph. M. (5) **44.** 293. 1897. P. Lenard, W. A. **64.** 279. 1898. † W. Wien, V. Ph. G. 1898; W. A. **65.** 440. 1898. H. Starke, W. A. **66.** 49. 1898; A. Ph. **3.** 75. 1900. P. u. S. Curie, C. R. **130.** 647. 1900. P. Curie u. G. Sagnac, C. R. **130.** 1013. 1900. E. Dorn, Abh. naturf. Ges. Halle **12.** 40. 1900. Mc Lennan, Z. Ph. Ch. **37.** 513. 1901. W. Seitz, A. Ph. **6.** 1. 1901. J. J. E. Durack, Ph. M. **4.** 29. 1902; **5.** 550. 1903. F. Leininger, Diss. Würzburg 1902.

ordnung (Figur 213) bedienen. K ist eine Hohlkathode, A eine zentral durchbohrte, im übrigen den ganzen Querschnitt ausfüllende Anode. K wird mit dem negativen Strompole verbunden, A zur Erde abgeleitet. F ist ein zylindrischer, vorne offener Auffänger aus Aluminiumblech; isoliert von ihm umgibt ihn der geerdete Käfig S, um ihn vor elektrischer Influenz zu schützen. Fallen von der Kathode her durch den Kanal der Anode hindurch Kathodenstrahlen in den Auffänger, so läßt sich an diesem galvanometrisch oder elektrometrisch negative Ladung nachweisen. Diese verschwindet, wenn die Strahlen durch einen Magneten so zur Seite gelenkt werden, daß sie nicht mehr in die Käfig- und Auffängeröffnung gelangen können.



Figur 213.

Zum Nachweis der negativen Ladung der magnetisch ablenkbaren Becquerelstrahlen muß man die Ableitung durch das ionisierte Gas besonders sorgfältig verhüten. Man bringt zu diesem Zwecke den Auffänger in ein sehr gutes Vakuum oder gießt ihn in Paraffin ein; durch dieses vermögen die Becquerelstrahlen dank ihrer großen Geschwindigkeit zu dringen; der Auffänger wird mit einem empfindlichen Elektrometer verbunden. In ähnlicher Weise läßt sich zeigen, daß ein Teil der Sekundärstrahlen negativ geladen ist, welche von Metallen unter dem Einfluß auftreffender Röntgenstrahlen ausgesandt werden.

Die Größe der Ladung des einzelnen Kathodenstrahlteilchens wurde auch bereits bestimmt und zwar an den langsamen Strahlen, welche von Metallen unter ultravioletter Belichtung ausgesandt werden; sie ergab sich, wie bereits § 126 mitgeteilt wurde, identisch mit der Ladung der Wasserstoffionen.

§ 139. **Energie.**[1] — Als bewegtes Massenteilchen μ mit der Geschwindigkeit v besitzt ein Kathodenstrahlteilchen die kinetische Energie

$$e_k = \tfrac{1}{2}\mu v^2 \quad .$$

Haben Kathodenstrahlen dadurch ihre Geschwindigkeit und kinetische Energie erlangt, daß sie, ausgehend von der Anfangsgeschwindigkeit Null, die Spannungsdifferenz V, beispielsweise die Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode, frei durchlaufen haben, so ist die an ihnen geleistete elektrische Arbeit $\varepsilon \cdot V$. Verwandelt sich diese vollständig in kinetische Energie des einzelnen Kathodenstrahlteilchens, so ist (ε und V in absoluten statischen Einheiten)

$$\tfrac{1}{2}\mu \cdot v^2 = \varepsilon \cdot V \quad .$$

Treten N Kathodenstrahlteilchen in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt, so fließt mit ihnen durch diesen die Energiemenge

$$\tfrac{1}{2} N \cdot \mu \cdot v^2 = N \cdot \varepsilon \cdot V \quad .$$

Wird diese Energie vollständig in Wärme (W nach mechanischem Maße) verwandelt und ist die Intensität $I_{kn} = N \cdot \varepsilon$, so gelten die Gleichungen:

$$W = I_{kn} \cdot V \quad ,$$

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{I_{kn} \cdot v^2}{2\,W} \quad .$$

[1] W. Hittorf, P. A. **136.** 210. 1869. W. Crookes, Ph. Tr. 1879. p. 152. E. Wiedemann u. H. Ebert, Erlang. B. **24.** 1892. †J. J. Thomson, Ph. M. (5) **44.** 293. 1897. E. Wiedemann, W. A. **66.** 61. 1898. P. Ewers, ibid. **69.** 167. 1899. O. Berg, Ber. naturf. Ges. zu Freiburg i. Br. **11.** 73. 1899. W. Cady, A. Ph. **1.** 678. 1900. †W. Seitz, A. Ph. **8.** 235. 1902.

Nach Messung von W und I_{kn} läßt sich nach der ersten der vorstehenden Gleichungen V berechnen, d. h. die Spannungsdifferenz, welche die von der Kathode ausgehenden negativen Ionen bis zur Anode frei durchlaufen; es ergibt sich die ganze Spannungsdifferenz zwischen Anode und Kathode oder die Elektrodenspannung (vgl. unten „Energie der zerstreuten Kathodenstrahlen").

Experimentell läßt sich die Energie der Kathodenstrahlen qualitativ und quantitativ dadurch nachweisen, daß man sie in Wärmeenergie verwandelt; dies geschieht, wenn man sie auf einen festen Körper fallen läßt. Bringt man den Teil einer Stromröhre, auf dessen Wandung Kathodenstrahlen auftreffen, in ein Kalorimeter, so steigt in diesem die Temperatur. Läßt man ein Kathodenstrahlbündel gegen ein dünnes Platinblech konvergieren, so wird dieses in kurzer Zeit bis zur Weißglut erhitzt. Zum Zwecke quantitativer Untersuchung der von den Kathodenstrahlen entwickelten Wärme läßt man sie auf die Lötstelle eines Thermoelementes oder noch besser auf ein Bolometer fallen.

II. Kathodenstrahlen im magnetischen Felde.[1]

§ 140. **Bahnform und Geschwindigkeit.** — Wenn sich ein Kathodenstrahlteilchen mit der Ladung ε in der Richtung einer magnetischen Kraftlinie bewegt, so erfährt es keine Ablenkung; bewegt es sich mit der Geschwindigkeit v senkrecht zu der Richtung der magnetischen Feldstärke H, so greift an ihm eine Kraft von der Größe $H \cdot \varepsilon \cdot v$ an, die senkrecht steht auf H und auf der Bewegungsrichtung.

Der Kathodenstrahl möge keine Geschwindigkeitskomponente in der Richtung der magnetischen Kraft besitzen, sondern nur senkrecht dazu sich bewegen. In allen Punkten seiner Bahn wird er dann von der Kraft $H \cdot \varepsilon \cdot v$ abgelenkt, er krümmt sich darum zu einem Kreis mit dem Radius r; seine Zentrifugalkraft $\mu \cdot v^2 / r$ hält jener ablenkenden Kraft das Gleichgewicht; es gilt darum:

$$r = \frac{\mu \cdot v}{\varepsilon \cdot H} \quad \text{oder} \quad \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{v}{r \cdot H} \quad .$$

Der Kathodenstrahl krümmt sich also in einem homogenen Magnetfelde um so stärker, je kleiner seine Geschwindigkeit v und je größer die magnetische Feldstärke H ist.

[1] † J. Plücker, P. A. **103.** 100. 1858; **104.** 113. 1858; **107.** 77. 104. 1859; **116.** 45. 1862. W. Hittorf, P. A. **136.** 8. 123. 1869. G. Stokes, Ph. M. (5) **2.** 389. 1876. W. Crookes, ibid. (5) **7.** 57. 1857. E. Wiedemann, W. A. **10.** 236. 1880. E. Goldstein, ibid. **11.** 844. 1880; **15.** 253. 1882. † E. Riecke, ibid. **13.** 191. 1881; Ph. Z. **2.** 217. 1900; **3.** 182. 1902; A. Ph. **4.** 378. 1901. H. Hertz, W. A. **19.** 806. 1883. A. Schuster, Pr. R. S. **37.** 317. 1884; W. A. **65.** 877. 1898. R. Lamprecht, W. A. **19.** 580. 1886. E. Wiedemann u. H. Ebert, Erlang. Ber. 1891. p. 31. C. Hess, C. R. **119.** 57. 1894. H. Ebert, Naturforschervers. Frankfurt 1896. † K. Birkeland, C. R. **123.** 492. 1896; **125.** 92. 1897; **126.** 945. 1247. 1897; **127.** 1210. 1898. † E. Wiechert, Ber. phys.-ök. Ges. Königsberg 1897; W. A. **69.** 739. 1899. † J. J. Thomson, Ph. M. (5) **44.** 293. 1897; **48.** 547. 1899; Pr. Cambr. S. **9.** 243. 1895; **10.** 49. 1900. F. Braun, W. A. **60.** 552. 1897; **65.** 368. 1898. J. Precht, ibid. **61.** 335. 1897. Th. des Coudres, V. Ph. Ges. **16.** 157. 1897. † W. Kaufmann, W. A. **61.** 544. 1897; **65.** 431. 1898. † P. Lenard, ibid. **64.** 279. 1898; A. Ph. **2.** 359. 1900; **12.** 458. 1904; V. Ph. G. **5.** 255. 1903; F. 1898, II, 811. A. Schiötz, F. 1898, II, 815. A. Broca, Soc. franc. de phys. **112.** 3. 1898. W. Wien, W. A. **65.** 440. 1898. J. v. Geitler, ibid. **65.** 123. 1898; A. Ph. **5.** 924. 1901. S. Meyer und E. v. Schweidler, Ph. Z. **1.** 90. 113. 1899. F. Giesel, W. A. **69.** 834. 1899. H. Becquerel, C. R. **129.** 996. 1899; **130.** 809. 1900. R. J. Strutt, Ph. M. (5) **48.** 478. 1899. S. Simon, W. A. **69.** 589. 1899. E. Dorn, Abh. naturf. Ges. Halle 1900. F. Villard, C. R. **130.** 1750. 1900. H. A. Wilson, Pr. Cambr. S. **11.** 179. 1901. E. Gehrcke, B. B. 1901. p. 461. W. Seitz, A. Ph. **6.** 1. 1901; **8.** 233. 1902. O. Lehmann, ibid. **7.** 1. 1902. E. Rutherford u. H. T. Brooks, Ph. M. (6) **4.** 2. 1902. A. Korn u. E. Strauss, A. Ph. **11.** 397. 1903. H. Pellat, C. R. **138.** 618. 1904.

Wenn ein Kathodenstrahl sowohl in der Richtung eines Magnetfeldes wie senkrecht dazu eine Geschwindigkeitskomponente besitzt, so führt er gleichzeitig zweierlei Bewegungen aus. Mit der ersten Geschwindigkeitskomponente schreitet er geradlinig in der Richtung der Kraftlinie weiter, dank der zweiten Komponente krümmt er sich zu einem Kreis um die Kraftlinie. Im ganzen bewegt er sich darum auf einer Schraubenlinie, die auf einem Kreiszylinder mit der Kraftlinie als Achse liegt. Ist v_g die gleichgerichtete, v_s die senkrechte Geschwindigkeitskomponente, so ergeben sich für den Radius r des Kreiszylinders und die Ganghöhe h der Schraubenlinie die folgenden Werte:

$$r = \frac{\mu \cdot v_s}{\varepsilon \cdot H} \quad , \qquad h = \frac{2\pi \cdot \mu \cdot v}{\varepsilon \cdot H} \quad .$$

Ist das Magnetfeld nicht homogen und die Richtung der Kathodenstrahlen beliebig orientiert, so ergeben sich im allgemeinen als Bahnen der Strahlen Schraubenlinien. Doch liegen diese nicht mehr auf Kreiszylindern.

Ein Magnetfeld vermag wohl die Richtung, aber nicht die Größe der Geschwindigkeit eines Kathodenstrahles zu ändern; die kinetische Energie der Kathodenstrahlen ändert sich demnach in einem Magnetfelde nicht.

§ 141. **Ablenkung, magnetisches Spektrum.** — Wir berechnen die Ablenkung y_m, die ein Kathodenstrahl erfährt, wenn er in einem transversalen homogenen Magnetfelde in seiner anfänglichen Richtung die Strecke x zurücklegt. In der Figur 214 ist AC die kreisförmig gekrümmte Bahn des Kathodenstrahles; es ist $A'C = A'C' = r$. Aus der Ähnlichkeit der Dreiecke ABC und $A'B'C'$ und der Rechtwinkligkeit des Dreieckes ABC ergibt sich:

$$y_m = r + \sqrt{r^2 - x^2} \quad .$$

Beschränkt man sich auf Ablenkungen, die klein sind im Vergleich zu x, so kann man setzen:

$$y_m = \frac{x^2}{2r} = \frac{x^2 \cdot \varepsilon \cdot H}{2\mu \cdot v} \quad \text{oder} \quad \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2 y_m \cdot v}{x^2 \cdot H} \quad .$$

Die Ablenkung ist demnach proportional der magnetischen Feldstärke, umgekehrt proportional der Geschwindigkeit des Kathodenstrahles. Statt v kann man auch die vom Kathodenstrahl frei durchlaufene Spannungsdifferenz V einführen. Es ist

$$\tfrac{1}{2}\mu \cdot v^2 = \varepsilon \cdot V \quad ,$$

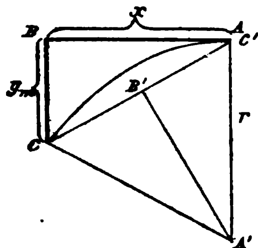
also bei kleinen Ablenkungen:

$$y_m = \frac{x^2 \cdot H}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{1}{2V}} \quad .$$

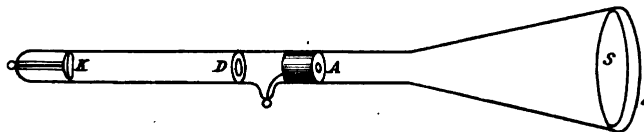
Demnach ist die Ablenkung eines Kathodenstrahles umgekehrt proportional der Wurzel aus der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz; er ist um so steifer gegen die magnetische Ablenkung, je größer die Spannungsdifferenz ist, die ihn erzeugte.

Sind in einem Kathodenstrahlbündel Strahlen mit verschiedenen Geschwindigkeiten enthalten, so werden sie von einem transversalen Magnetfelde verschieden stark abgelenkt, die schnellen wenig, die langsamen stärker. Das inhomogene Bündel wird darum in ein Band oder ein „Spektrum" durch das Magnetfeld auseinandergelegt. Dies tritt beispielsweise ein, wenn bei unstetiger Strömung Partialentladungen bei verschiedener Elektrodenspannung rasch aufeinander folgen; dann entstehen schnell hintereinander, für unser Auge gleichzeitig, Kathodenstrahlbündel mit verschiedener Geschwindigkeit, die darum im Magnetfelde verschieden stark abgelenkt werden.

Zur Untersuchung der magnetischen Ablenkung der Kathodenstrahlen und auch zur Untersuchung wechselnder magnetischer Felder bedient man sich mit Vorteil der sogenannten BRAUNschen Röhre. Dieser gibt man am besten die aus Figur 215 ersichtliche Form. K ist eine Hohlkathode, A eine zylinderförmig, eng an der Glaswand liegende Anode, an ihrem der Kathode abgewandten Ende ist sie durch einen Metalldeckel verschlossen, der in der Mitte ein kleines kreisförmiges Loch besitzt. Vor A kann noch ein Glasdiaphragma angebracht sein, um die eventuell zwischen der Anode und der Glaswand verlaufenden Kathodenstrahlen abzuschirmen. S ist ein Glimmerschirm, der mit einer fluoreszenzfähigen Substanz, am besten mit Calciumwolframat bestrichen ist. Die Röhre soll hoch evakuiert sein; die Anode A wird an die Erde gelegt. Das ablenkende Magnetfeld läßt man in einiger Entfernung hinter der Anode wirken.



Figur 214.



Figur 215.

III. Kathodenstrahlen im elektrischen Felde.[1]

§ 142. **Veränderung der Geschwindigkeit.** — Bewegen sich die Kathodenstrahlen in einem elektrischen Felde und herrscht an ihrem Orte die elektrische Feldstärke F, so greift an dem einzelnen Kathodenstrahlteilchen die Kraft $\varepsilon \cdot F$ an. Wirkt diese Kraft längs des Weges l in konstanter Stärke, so leistet sie an dem Teilchen die Arbeit $\varepsilon \cdot F \cdot l$, und diese erscheint in kinetischer Form an dem Kathodenstrahlteilchen. Bei der Bewegung in einem elektrischen Felde erfahren demnach die Kathodenstrahlen eine Änderung ihrer Geschwindigkeit und kinetischen Energie. Besitzt ein Kathodenstrahlteilchen anfänglich die kinetische Energie e_{k0} und durchläuft es ein homogenes Feld von

[1] E. GOLDSTEIN, B. B. 1876. p. 206. Eine neue Form elektr. Abstoß. Berlin 1880; W. A. **15.** 254. 1882; **48.** 787. 1893; V. D. Ph. G. **2.** 142. 1900; **3.** 192. 1901. W. CROOKES, Ph. M. (5) **7.** 57. 1879. H. HERTZ, W. A. **19.** 782. 1883. A. SCHUSTER, Pr. R. S. **47.** 526. 1890. E. WIEDEMANN u. H. EBERT, Erlang. B. 1891. p. 31; W. A. **46.** 158. 1891. J. PERRIN, C. R. **121.** 1130. 1895. Q. MAJORANA, N. C. (4) **5.** 305. 1895. G. JAUMANN, W. A. **59.** 252. 1896; **64.** 262. 1898; **67.** 741. 1898. E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT, ibid. **60.** 510. 1897. E. WIEDEMANN, ibid. **63.** 246. 1897; **67.** 714. 1899. †J. J. THOMSON, Ph. M. (5) **44.** 293. 1897; **48.** 547. 1898. P. DE HEEN, C. R. **124.** 458. 1897. H. DESLANDRES, ibid. **124.** 678. 945. 1897; **125.** 373. 1897; **126.** 945. 1247. 1897; **127.** 1210. 1898. S. P. THOMPSON, Pr. R. S. **61.** 481. 1897. J. BERNSTEIN, W. A. **62.** 415. 1897. W. KAUFMANN u. E. ASCHKINASS, ibid. **62.** 588. 1897. K. E. F. SCHMIDT, Abh. Nuturf. Ges. Halle **21.** 163. 173. 1897. A. A. C. SWINTON, Pr. R. S. **61.** 79. 1897. H. EBERT, W. A. **64.** 240. 1898. W. WIEN, ibid. **65.** 440. 1898. J. v. GEITLER, ibid. **65.** 123. 1898. TH. DES COUDRES, V. Ph. Ges. **17.** 17. 60. 1898. †P. LENARD, ibid. **64.** 279. 1898; **65.** 504. 1898; A. Ph. **12.** 54. 1903. E. WIEDEMANN u. A. WEHNELT, F. 1898, II, p. 811. P. VILLARD, C. R. **127.** 173. 1898. W. KAUFMANN, W. A. **65.** 431. 1898; V. D. Ph. G. **1.** 88. 1899. D. F. TOLLENAAR, W. A. **66.** 83. 1898. A. HEYDWEILLER, Ph. Z. **1.** 15. 1899. A. WEHNELT, W. A. **68.** 584. 1899; V. D. Ph. G. **5.** 29. 1903; A. Ph. **10.** 576. 1903. E. DORN, C. R. **130.** 210. 1126. 1900. H. BECQUEREL, ibid. **130.** 809. 1583. 1900; **131.** 137. 1900. E. RIECKE, Ph. Z. **2.** 217. 1900; **3.** 182. 1902; A. Ph. **4.** 378. 1901. W. SEITZ, A. Ph. **6.** 1. 1901; **8.** 239. 1902. F. NEESEN, Ph. Z. **4.** 742. 1903. SCHNEIDER, Diss. Erlangen 1903.

der Stärke F längs des Weges l, oder allgemeiner, durchläuft es frei die Spannungsdifferenz $\varDelta V$, so ist am Ende derselben seine kinetische Energie

$$e_k = e_{ko} + \varepsilon \cdot F \cdot l = e_{ko} + \varepsilon \cdot \varDelta V \quad .$$

Ist $\varDelta V$ positiv, bewegt sich also der Kathodenstrahl von niedriger zu höherer Spannung, so hat seine kinetische Energie zugenommen; ist $\varDelta V$ negativ, so hat sie abgenommen. Ähnlich steht es mit der Änderung der Geschwindigkeit.

§ 143. **Kathodenstrahlen parallel zu elektrischer Kraft.** — Ist die Anfangsgeschwindigkeit eines Kathodenstrahlteilchens Null und wird es einem elektrischen Felde ausgesetzt, so ist nach freier Durchlaufung der Spannungsdifferenz V seine kinetische Energie $\varepsilon_k = \varepsilon \cdot V$, seine Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon \cdot V}{\mu}} \quad .$$

Dieser Fall liegt beispielsweise vor bei den Kathodenstrahlen, die von der Kathode des Glimmstromes ausgehen. Die kinetische Energie, welche die Kathodenstrahlteilchen auf Grund ihrer absoluten Temperatur unmittelbar an der Kathodenoberfläche besitzen, kann nämlich gleich Null gesetzt werden im Vergleich zu der großen Energie, welche sie bereits nach Durchlaufung von wenigen Volt besitzen.

Ein Kathodenstrahl möge mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 in ein elektrisches Feld parallel zu dessen Richtung eintreten, es möge sich beispielsweise senkrecht auf eine ausgedehnte ebene Platte zu bewegen; diese besitze die positive oder negative Spannung V. In dem Abstand l von der Platte trete der Kathodenstrahl aus dem Felde Null, beispielsweise aus der Öffnung eines geerdeten Faraday-schen Käfigs oder durch ein dünnes abgeleitetes Metallblättchen mit der Anfangsgeschwindigkeit v_0 hervor. Diese möge er dadurch erhalten haben, daß er die Spannungsdifferenz V_0 frei durchlaufen hat.

Ist die Spannung der Platte $V = 0$, so trifft an ihrer Oberfläche der Kathodenstrahl, freie Bewegung vorausgesetzt, mit der Geschwindigkeit v_0 ein und erregt eine etwa auf ihr liegende Fluoreszenzschicht zum Leuchten mit der Intensität I_0. Ist die Platte positiv geladen, so nimmt die Geschwindigkeit des Kathodenstrahles bei Annäherung an sie zu; das Leuchten ist intensiver. Ist die Platte negativ geladen bis zur Spannung $-V_n$, so wird die Geschwindigkeit bei Annäherung kleiner; die Leuchtintensität ist schwächer als I_0, wenn der Strahl die Platte überhaupt noch ereicht. Ist $V_n > V_0$, so erreicht er sie nicht mehr, sondern kehrt vor ihr um nach seinem Ausgangspunkt zurück.

§ 144. **Kathodenstrahlen senkrecht zu elektrischer Kraft.** — Ein Kathodenstrahlteilchen soll in der Richtung x mit der Geschwindigkeit v_0 senkrecht zu den elektrischen Kraftlinien in ein homogenes elektrisches Feld von der Stärke F und der Richtung y treten, wie es beispielsweise zwischen parallelen ausgedehnten, entgegengesetzt geladenen Platten herrscht. Bei der Bewegung in diesem Felde bleibt dann die Geschwindigkeit in der Richtung x, also senkrecht zu y ungeändert gleich v_0; dagegen erhält das Teilchen in der Richtung des Feldes eine Geschwindigkeitskomponente v_y. Hat es beim Austritt aus dem Felde in diesem die Spannungsdifferenz $\varDelta V_y$ durchlaufen, so besitzt es in der Richtung y die Endgeschwindigkeit

$$v_y = \sqrt{\frac{2\,\varepsilon \cdot \varDelta V_y}{\mu}} \quad .$$

Ist die Länge des elektrischen Feldes in der Richtung x gleich l, so ist die

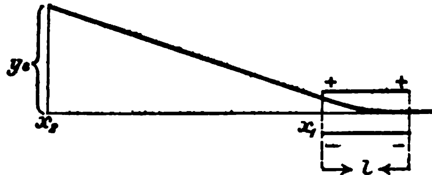
Zeit t zwischen Eintritt und Austritt aus dem Felde gleich l/v_0. Da die Beschleunigung gleich

$$\frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{dV}{dy}$$

ist, so ist die Endgeschwindigkeit in der Richtung y

$$v_y = \frac{l \cdot \varepsilon}{v_0 \cdot \mu} \cdot \frac{dV}{dy} \quad .$$

Nach dem Austritt aus dem elektrischen Felde zwischen einer positiven und einer negativen Platte möge sich das Kathodenstrahlteilchen in der Richtung x noch um die Strecke von x_1 bis x_2 fortbewegen und dann auf einer in x_2 errichteten festen fluoreszenzfähigen Wand (Figur 216) seinen Weg markieren; y_e ist



Figur 216.

dann die Strecke, um welche der Kathodenstrahl von seiner ursprünglichen Richtung elektrisch abgelenkt wird.

y_e setzt sich aus zwei Teilen zusammen, erstens aus der Ablenkung innerhalb des Feldes auf der Strecke l, zweitens aus dem Wege in der Richtung y außerhalb des Feldes auf der Strecke $(x_2 - x_1)$. Die erste berechnet sich zu

$$\frac{\varepsilon \cdot l^2}{2 \mu \cdot v_0^2} \cdot \frac{dV}{dy} \quad ,$$

die zweite zu

$$\frac{l \cdot \varepsilon (x_2 - x_1)}{v_0^2 \cdot \mu} \cdot \frac{dV}{dy} \quad .$$

Es ist demgemäß die durch das elektrische Feld hervorgebrachte Ablenkung

$$y_e = \frac{\varepsilon \cdot l}{\mu \cdot v_0^2} \cdot \frac{dV}{dy} \left[\frac{l}{2} + (x_2 - x_1) \right] \quad .$$

Führt man statt v_0 die erzeugende Spannungsdifferenz V_0 ein, gemäß der Gleichung

$$\tfrac{1}{2} \mu \cdot v_0^2 = \varepsilon \cdot V_0 \quad ,$$

so erhält man

$$y_e = \frac{l}{2 V_0} \cdot \frac{dV}{dy} \left[\frac{l}{2} + (x_2 - x_1) \right] \quad .$$

Wie man sieht, ist die elektrische Ablenkung eines Kathodenstrahles direkt proportional dem ablenkenden Spannungsgefälle, umgekehrt proportional der erzeugenden Spannungsdifferenz. Die letzte Gleichung läßt ferner noch ersehen, daß die elektrische Ablenkung von elektrischen Teilchen durch das gleiche Feld unabhängig von Ladung und Masse gleich groß ist, wenn die verschiedenen Teilchen nur die gleiche Spannungsdifferenz V_0 frei durchlaufen haben.

Um die elektrische Ablenkung der Kathodenstrahlen nachweisen zu können, hat man dafür zu sorgen, daß im Innern des Kathodenstrahlbündels ein genügend großes Spannungsgefälle senkrecht zu demselben herrscht. Dies ist bei höheren

Gasdrucken schwer zu erreichen; denn das Gas wird von dem Kathodenstrahlbündel ionisiert; dieses stellt darum einen Kanal ionisierten Gases vor. Je größer die Ionisation ist, desto kleiner ist innerhalb des Bündels das Spannungsgefälle. Um geringe Ionisation und damit ein großes Spannungsgefälle zu erzielen, muß man darum das Gas stark verdünnen.

Auch genügt es nicht, außerhalb der Röhre transversale Elektroden anzulegen, deren Spannungsdifferenz die zwischen ihnen innerhalb der Röhre durchlaufenden Kathodenstrahlen ablenken soll. Denn da das von den Strahlen durchsetzte Gas wie ein Leiter sich verhält, so stellt sich nach kurzer Zeit Gleichgewicht her, indem die den Elektroden gegenüberliegenden Wandstellen durch Influenz sich entgegengesetzt laden und zwischen ihnen im Gase der Spannungsabfall Null wird. Nur im Moment der Herstellung der Spannungsdifferenz zwischen den Transversalelektroden wird das Kathodenstrahlbündel für kurze Zeit abgelenkt, um darauf wieder in seine alte Richtung zurückzukehren.

Zur Demonstration der elektrischen Ablenkung bedient man sich einer BRAUNschen Röhre, die gut evakuiert und hinter der Anode (vgl. Figur 215) mit zwei nahen langen Platten versehen ist. Zwischen ihnen durch laufen die Kathodenstrahlen nach dem Fluoreszenzschirm; die Platten werden unter Zwischenschaltung eines Kommutators mit den Polen einer Influenzmaschine oder einer Hochspannungsbatterie verbunden; die Kathodenstrahlen werden dann immer nach der Seite der positiven Platte abgelenkt.

§ 145. **Bahnform im Glimmstrome.** — Tritt ein Kathodenstrahl mit einer Anfangsgeschwindigkeit in ein zu seiner Richtung senkrechtes elektrisches Feld, so wird er aus seiner Richtung von Punkten niedriger nach Punkten höherer Spannung abgelenkt. Ist seine Anfangsgeschwindigkeit sehr klein, so nimmt er genau die Richtung der elektrischen Kraftlinie an, in der er sich befindet; ist sie dagegen groß, so wird er lediglich im Richtungssinne der Kraftlinie abgelenkt und zwar um so weniger, je größer seine Geschwindigkeit ist; um so mehr, je größer die Feldstärke ist. Die Kathodenstrahlen des Glimmstromes verlaufen nun immer auf einer längeren Strecke in dem elektrischen Felde der eigenen Strömung; nur in dem Ausgangspunkte ihrer Bahn ist ihre Geschwindigkeit klein, in allen anderen Punkten ihrer Bahn treffen sie mit einer gewissen Anfangsgeschwindigkeit ein; hier erfolgt daher im allgemeinen elektrische Ablenkung. Est ist demnach im Glimmstrome die Richtung und Krümmung der Bahn eines Kathodenstrahles in einem Punkte eine Funktion der örtlichen Anfangsgeschwindigkeit und der örtlichen Kraft. Es tritt hierbei in der Regel eine Divergenz zwischen den Richtungen der Kraft und des Kathodenstrahles auf; elektrische Kraftlinien und Kathodenstrahlen fallen, abweichend vom OHMschen Gesetz, im allgemeinen nicht mehr genau miteinander zusammen.

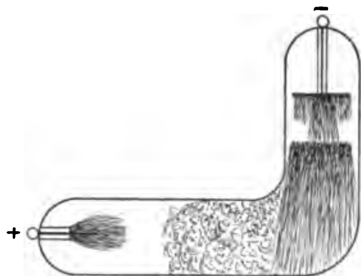
Von der großen Zahl der Bahnformen der Kathodenstrahlen des Glimmstromes betrachten wir nur folgende typische.

In der negativen Glimmschicht ist das Spannungsgefälle klein; sind darum in ihr die Kraftlinien gekrümmt, so verlaufen in ihr die einfallenden Kathodenstrahlen ohne Rücksicht auf sie geradlinig. In der Figur 217 können die Kathodenstrahlen nicht um die Ecke der Stromröhre liegen, sondern schneiden die Glaswand. Dies gilt indes nur von den primären unzerstreuten Strahlen. Der Teil von ihnen, welcher durch die Gasmoleküle oder auch durch die Glaswand zerstreut wird, biegt scheinbar um die Ecke; so daß die negative Glimmschicht mit mattem Leuchten auch in den Gasraum sich fortsetzt, welcher nicht von primären Strahlen durchlaufen wird.

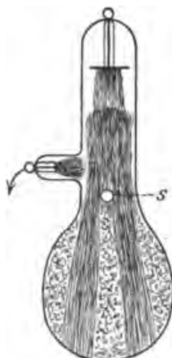
Ferner betrachten wir den Fall, daß von einer Kathode Strahlen auf eine zweite fallen. In den Figuren 218 und 219 ist S der Querschnitt eines Metallstiftes, der außerhalb der Röhre mit der Kathode verbunden werden kann. Ist er zusammen mit der seitlichen Stiftanode zur Erde abgeleitet, so entwerfen von

ihm die primären Strahlen einen scharfen Schatten (Figur 218). Dieser vergrößert sich sofort, wenn man den Stift mit der Kathode verbindet; es entsteht nämlich dann um dieses das starke elektrische Feld des Kathodendunkelraumes und durch dieses werden die herankommenden Kathodenstrahlen zur Seite gelenkt (Figur 219).

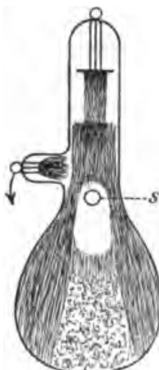
Die Figuren 220, 221 und 222 zeigen für abnehmenden Gasdruck die Bahnform der Kathodenstrahlen, welche von einer Hohlkathode mit kreisförmiger



Figur 217.



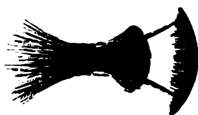
Figur 218.

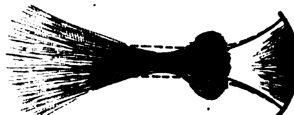


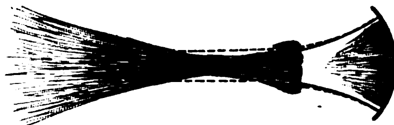
Figur 219.

Öffnung ausgehen; für zwei Strahlen ist die Bahn ausgezogen und der Verlauf zweier Kraftlinien durch Strichelung angegeben.

Für den Verlauf der Bahn sind hierbei zwei Faktoren maßgebend, erstens die Form des elektrischen Feldes, zweitens der Abfall der Spannung von der


Figur 220.


Figur 221.


Figur 222.

Kathode weg, oder anders ausgedrückt, die Anfangsgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen in den einzelnen Punkten des Dunkelraumes. Außerhalb von diesem in der negativen Glimmschicht ist die elektrische Kraft und damit die Ablenkung der Kathodenstrahlen klein; diese besitzen darum hier diejenige Richtung, mit welcher sie aus dem Dunkelraum treten. Unmittelbar an der Kathodenoberfläche setzen sich die Kathodenstrahlen in der Richtung der elektrischen Kraftlinien in Bewegung, erreichen indes bereits auf kurzer Strecke eine große Geschwindigkeit; krümmen sich darum die Kraftlinien von ihrer Richtung in den weiteren Punkten ihres Weges ab, so vermögen die Strahlen der Krümmung nicht mehr genau zu folgen, sondern werden lediglich in deren Sinne etwas abgelenkt, während gleichzeitig ihre Geschwindigkeit noch weiter wächst. In den nächsten Punkten des Dunkelraumes werden sie infolge ihrer größeren

Geschwindigkeit noch weniger in der Richtung des elektrischen Feldes abgelenkt und behalten noch mehr ihre anfängliche Bewegungsrichtung bei. Auf diese Weise erreichen sie, von der zu ihnen geneigten elektrischen Kraft beständig etwas, aber immer weniger abgelenkt, die negative Glimmschicht mit einer Bewegungsrichtung, welche nur wenig von derjenigen abweicht, welche sie in unmittelbarer Nähe der Kathode besaßen und welche nur wenig verschieden ist von der Richtung der elektrischen Kraftlinien an der Kathodenoberfläche. So ergibt sich das allgemeine Resultat, daß die Richtung der Kathodenstrahlen außerhalb des Kathodendunkelraumes ungeändert bleibt und nur wenig verschieden ist von der Richtung der sie erzeugenden Kraftlinien unmittelbar an der Kathodenoberfläche. Die kleine Differenz ist um so größer, je länger der Kathodendunkelraum ist. Da dieser mit abnehmendem Gasdruck wächst, so ändert sich mit diesem auch die Richtung der Kathodenstrahlen außerhalb des Dunkelraumes.

Aus dem Vorstehenden erklären sich fast alle Bahnformen der Kathodenstrahlen im Glimmstrome. So konvergieren an einer Hohlkathode unmittelbar an der Oberfläche die Richtungen der Kraftlinien ungefähr nach dem Krümmungsmittelpunkt und kreuzen sich hier. Darum konvergieren auch die von ihr ausgehenden Kathodenstrahlen und kreuzen sich gleichsam in einem Brennpunkte in der negativen Glimmschicht. Der Kreuzungspunkt rückt mit abnehmendem Gasdruck von der Kathode weg, wie die obigen Figuren zeigen.

Fallen die von der Kathode ausgehenden primären Strahlen auf eine fluoreszenzfähige Wand, z. B. auf Glas, so bilden sie hier die Form der Kathodenoberfläche ab. Sie haben ja angenähert die Richtung der Kraftlinien in ihrem Ursprung an der Kathodenoberfläche; deren Form bestimmt aber jene und damit die Richtung und Verteilung der an ihr entspringenden Kathodenstrahlen. Ritzen und kleine Vertiefungen in der Kathodenoberfläche erscheinen deshalb in dem Fluoreszenzbilde, das die Kathodenstrahlen von ihr liefern. Ist bei einer derartigen Abbildung der Kathodenoberfläche die Konvergenz der Kraftlinienrichtungen an einer Stelle so groß, daß sie von der Bildfläche (Fluoreszenzschirm) sich schneiden, so kreuzen sich auch die zugehörigen Kathodenstrahlen und liefern ein umgekehrtes Fluoreszenzbild von der betreffenden Stelle.

Zum Schlusse sei kurz noch folgendes bemerkt. Insofern die einzelnen Teilchen eines Kathodenstrahlbündels eine elektrische Ladung besitzen, erzeugt in dem Bündel und an seiner Oberfläche die eigene Ladung ein elektrisches Feld. Dieses ist indes, wie eine nähere Rechnung ergibt, so schwach, daß es bei den in Betracht kommenden Geschwindigkeiten der Kathodenstrahlen keine wahrnehmbare Ablenkung derselben zu bewirken vermag.

IV. Verhältnis von Ladung zur Masse, Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen.

§ 146. **Das Verhältnis**[1] ε/μ. — Das Verhältnis von Ladung ε zur Masse μ eines Kathodenstrahlteilchens ist in folgenden Formeln enthalten. Gleichung für die magnetische Ablenkung (§ 141):

$$\text{(I)} \qquad y_m = \frac{x^2 \cdot \varepsilon \cdot H}{2\,\mu \cdot v_0},$$

[1] A. Schuster, Pr. R. S. **37.** 317. 1884; **47.** 526. 1890; W. A. **65.** 877. 1898. †E. Wiechert, Abh. phys.-ökon. Ges. Königsberg **38.** 1. 1897; W. A. **69.** 739. 1899. †J. J. Thomson, Ph. M. (5) **44.** 293. 1897; **48.** 547. 1899. † W. Kaufmann, W. A. **62.** 597. 1897; **65.** 431. 1898; Gött. Nachr. 1901. p. 143; 1903. p. 90. W. Wien, V. Ph. G. **16.** 165. 1897; W. A. **65.** 440. 1898. †P. Lenard, W. A. **64.** 279. 1898; W. B. **108.** 1649. 1899; A. Ph. **12.** 454. 1903. H. Becquerel, C. R. **130.** 809. 1900. S. Simon, W. A. **69.** 589. 1899. W. Seitz, A. Ph. **6.** 1. 1901; **8.** 233. 1902. E. Riecke, Ph. Z. **3.** 406. 1902. H. Starke, V. D. Ph. G. **5.** 14. 1903. A. Wehnelt, V. Ph. G. **5.** 255. 1903.

für die elektrische Ablenkung (§ 144):

(II) $$y_e = \frac{\varepsilon \cdot l}{\mu \cdot v_0^2} \cdot \frac{dV}{dy} \left[\frac{l}{2} + (x_2 - x_1) \right] \quad ,$$

Gleichung für die kinetische Energie und die erzeugende Spannungsdifferenz (§ 139):

(III) $$\tfrac{1}{2} \mu v_0^2 = \varepsilon \cdot V \quad ,$$

Gleichungen für die erzeugte Wärme und die Intensität

$$W = \tfrac{1}{2} N \cdot \mu \cdot v_0^2 \quad ; \qquad I_{kn} = N \cdot \varepsilon$$

(IV) $$W = \tfrac{1}{2} I_{kn} \cdot v_0^2 \cdot \frac{\mu}{\varepsilon} \quad .$$

In den vorstehenden vier Gleichungen lassen sich alle Größen durch direkte Messung bestimmen mit Ausnahme des Verhältnisses ε/μ und der Geschwindigkeit v_0 der Kathodenstrahlen. Eine jede Gleichung enthält sowohl ε/μ wie v_0. Durch Kombination zweier passender Gleichungen (I und II, I und III, I und IV) kann man darum nach Bestimmung der übrigen Größen jene zwei Unbekannten berechnen. Die Bestimmung aus Gleichung I und II kann in der Weise erfolgen, daß man die elektrische und die magnetische Ablenkung gleichzeitig hervorbringt. Und zwar läßt man die zwei Ablenkungen in zwei zueinander senkrechten Richtungen erfolgen, indem man die ablenkenden elektrischen und magnetischen Kraftlinien einander parallel laufen läßt; auffallen läßt man die Strahlen auf eine fluoreszenzfähige Wand oder auf eine photographische Platte, die normal zu der unabgelenkten Strahlenrichtung X steht. Auf dieser ist die Y_e-Achse parallel der elektrischen Kraftlinie, die Y_m-Achse steht senkrecht zu Y_e und X. Ist x_m der Weg im gleichförmigen Magnetfelde, $x_e = l$ der Weg im gleichförmigen elektrischen Felde, $x_e' = x_2 - x_1$ der Weg außerhalb desselben und ist der Geschwindigkeitszuwachs im ablenkenden elektrischen Felde zu vernachlässigen gegen v_0, so gilt:

$$\frac{y_m}{y_e} = \frac{x_m^2 \cdot H \cdot v_0}{\frac{dV}{dy}\,(x_e^2 + 2\,x_e \cdot x_e')} \quad ,$$

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2\,y_m^2 (x_e^2 + 2\,x_e \cdot x_e')}{y_e \cdot H^2 \cdot x_m^4} \cdot \frac{dV}{dy} \quad ,$$

$$v_0 = \frac{y_m (x_e^2 + 2\,x_e \cdot x_e')}{y_e \cdot x_m^2 \cdot H} \cdot \frac{dV}{dy} \quad .$$

Ist das Kathodenstrahlbündel homogen, ist also nur ein einziger Wert von v_0 vorhanden, so besitzt y_m/y_e ebenfalls nur einen einzigen Wert; das abgelenkte Kathodenstrahlbündel zeichnet auf der auffangenden Ebene ein punktförmiges Bild. Ist dagegen das Kathodenstrahlbündel inhomogen, so entspricht jeder Geschwindigkeit ein Punkt; das Bündel zeichnet dann mehrere punktförmige Bilder oder eine zusammenhängende Kurve im Falle kontinuierlicher Variation der Geschwindigkeit.

Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate. Als vierte Methode ist darin noch die direkte Messung der Geschwindigkeit v_0 angeführt; hiervon wird im nächsten Abschnitt die Rede sein.

Beobachtet: Magnetische Ablenkung und Elektrodenspannung.

Beobachter	$\frac{\varepsilon}{\mu}$ elektromagn.	v cm · sec^{-1}	Elektroden-spannung Volt	Erzeugung der Kathodenstrahlen
Schuster (1890)	0,1— · 10^7	— · 10^{10}	—	Induktorium
Schuster (1898)	0,36	—	—	"
Wiechert (1897)	kleiner als 4	0,9	—	"
Kaufmann (1897)	1,77	—	—	Influenzmaschine
Kaufmann (1898)	1,86	—	—	"
Simon (1899)	1,865	—	—	"
Lenard (1899)	1,15	0,12—0,54	607—12600	Ultraviolettes Licht
Seitz (1902)	1,87	0,57—0,75	12000	Influenzmaschine

Beobachtet: Magnetische und elektrische Ablenkung.

Beobachter	$\frac{\varepsilon}{\mu}$ elektromagn.	v cm · sec^{-1}	Elektroden-spannung Volt	Erzeugung der Kathodenstrahlen
J. J. Thomson (1897)	0,67—0,91	0,31—1,2	—	Induktorium
W. Wien (1898)	0,3	0,9	—	"
Lenard (1898)	0,632—0,649	0,71—0,67	—	"
J. J. Thomson (1899)	0,58—0,85	—	40—80	Ultraviolettes Licht
"	0,78—1,13	—	120—140	Weißglühende Kohle
Seitz (1901)	0,645	0,703	—	Induktorium
H. Becquerel	1	1,6	—	Radioaktive Substanz
Kaufmann (1901)	0,63—1,31	2,83—2,36	—	" "
Starke (1903)	1,86	0,36—0,63	—	Influenzmaschine
Wehnelt (1903)	1,34—1,81	0,016—0,107	8,5—842	Glühender Körper

Beobachtet: Magnetische Ablenkung, Wärme, Intensität.

Beobachter	$\frac{\varepsilon}{\mu}$ elektromagn.	v cm · sec^{-1}	Elektroden-spannung Volt	Erzeugung der Kathodenstrahlen
J. J. Thomson (1897)	1,0—1,43	0,231—0,36	—	Induktorium

Beobachtet: Magnetische Ablenkung, Geschwindigkeit direkt.

Beobachter	$\frac{\varepsilon}{\mu}$ elektromagn.	v cm · sec^{-1}	Elektroden-spannung Volt	Erzeugung der Kathodenstrahlen
Wiechert (1899)	1,19—1,42	0,396—0,504	—	Induktorium

Die vorstehenden Werte des Verhältnisses ε/μ für langsame Kathodenstrahlen ($v < 1 \cdot 10^{10}$ cm·sec^{-1}) stimmen zwar in der Größenordnung überein, zeigen aber untereinander beträchtliche Abweichungen. Diese erklären sich aus der Ungenauigkeit einzelner Methoden und aus Beobachtungsfehlern. Am genauesten dürfte der Wert von S. Simon sein, der unter Benutzung der Erfahrungen der älteren Bestimmungen erhalten und von Seitz neuerdings bestätigt wurde. Das Verhältnis von Ladung zur Masse (ε/μ) sei darum für langsame Kathodenstrahlen zu $1{,}865 \cdot 10^7$ in elektromagnetischen Einheiten angenommen.

In den bisherigen Darlegungen wurde das Verhältnis ε/μ als eine konstante Größe betrachtet. Die Beobachtungen zeigten auch, daß es in einem Bereiche

v in 10^{10} cm · sec^{-1}	2,36	2,48	2,59	2,72	2,83
$\frac{\varepsilon}{\mu}$ in 10^7 elektromagn. Einh.	1,31	1,17	0,975	0,77	0,63

der erzeugenden Spannung von weniger als 40000 Volt, also bei kleiner Geschwindigkeit bis zu einem Drittel Lichtgeschwindigkeit konstant ist. Nun senden einige radioaktive Substanzen Kathodenstrahlen von großem Durchdringungsvermögen aus; die Anwendung der gleichzeitigen elektrischen und magnetischen Ablenkung auf sie hat ergeben, daß die Geschwindigkeit dieser Strahlen nur wenig kleiner als die Lichtgeschwindigkeit ist. Ferner ergab sich,

daß das Verhältnis ε/μ von einem Drittel Lichtgeschwindigkeit ab mit wachsender Geschwindigkeit erst langsam, dann rasch abnimmt. Ein Beispiel hierfür gibt die vorstehende Tabelle (nach KAUFMANN).

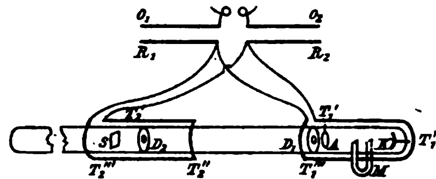
Bemerkt sei noch, daß das Verhältnis ε/μ langsamer Kathodenstrahlen von der Art des Gases und Elektrodenmetalls unabhängig ist.

§ 147. **Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen.**[1] — Wie im Vorhergehenden dargelegt wurde, ergibt sich die Kathodenstrahlgeschwindigkeit immer gleichzeitig mit dem Verhältnis ε/μ. Sie hat in vielen Fällen einen so riesigen Wert, wie er sonst bei Massenteilchen nicht vorkommt. Es war daher wichtig und interessant, die Kathodenstrahlgeschwindigkeit auch direkt zu bestimmen. Bereits ältere, allerdings ungenaue direkte Bestimmungen ergaben sehr große Werte. Zuverlässig wurde sie mittels folgender Methode (nach DES COUDRES und WIECHERT) gemessen.

Bestimmt wird die Zeit t, welche die Kathodenstrahlen brauchen, um einen gewissen Weg l zurückzulegen. Es ist dann

$$v = \frac{l}{t} \quad .$$

Da v sehr groß ist, so ist t für handliche Werte von l sehr klein. Zur Messung von t muß man darum einen Vorgang benutzen, der in sehr kurzer Zeit von einem markierbaren Anfangs- in einen markierbaren Endzustand übergeht. Ein solcher Vorgang ist eine HERTZsche elektromagnetische Schwingung. Man läßt einen Teil des Systems, in dem eine Schwingung hin und her geht, auf die Kathodenstrahlen magnetisch ablenkend in der Nähe der Kathode wirken, einen anderen Teil in derselben Weise im Abstande l von der Kathode.



Figur 223.

In der Figur 223 (nach WIECHERT) ist in einer langen Röhre K eine Konkavkathode, A eine ringförmige Anode, D_1 und D_2 sind Glasdiaphragmen, die aus den von K kommenden Strahlen ein schmales Bündel herausschneiden, S ist ein fluoreszenzfähiger Schirm, D_2 und S können in der Röhre verschoben werden. $O_1 O_2$ ist ein HERTZscher Oszillator, parallel zu ihm liegt der Resonator $R_1 R_2$; von diesem ist das Drahtstück $T_1' T_1'' T_1'''$ in der Nähe der Kathode, $T_2' T_2'' T_2'''$ vor dem Schirm S außen an die Röhre gelegt.

Während einer kurzen Zeit sende die Kathode K Kathodenstrahlen aus; gleichzeitig gehe in dem Resonator in den Teilen $T_1 T_2$ eine elektromagnetische Schwingung hin und her. Im Moment der Aussendung (Zeit $t = 0$) möge diese in T_1 die maximale magnetische Amplitude besitzen; die Strahlen werden dann durch T_1 abgelenkt, der Fluoreszenzfleck auf S verschiebt sich; diese Ablenkung und Verschiebung werde durch einen kleinen Hufeisenmagneten M kompensiert. Läßt man gleichzeitig auch T_2 wirken, so erhält man dadurch im allgemeinen eine neue Ablenkung und Verschiebung. Diese Ablenkung ist indes Null, wenn die Strahlen D_2 gerade in dem Moment passieren, in welchem die Amplitude

[1] E. GOLDSTEIN, W. A. **12.** 101. 1880. W. SPOTTISWOODE u. F. MOULTON, Ph. Tr. **171.** 627. 1880. Lord KELVIN, Pr. R. S. **52.** 331. 1893. J. J. THOMSON, Ph. M. (5) **38.** 358. 1894. TH. DES COUDRES, Verh. ph. G. **14.** 86. 1895; **16.** 157. 1897. †E. WIECHERT, Abh. phys.-ök. Ges. Königsberg **37.** 1. 1896; W. A. **69.** 739. 1899. A. BATTELLI und A. STEFANINI, N. C. (4) **10.** 324. 1899. P. LENARD, A. Ph. **8.** 161. 1902; **12.** 449. 1903. J. J. E. DURACK, Ph. M. **4.** 29. 1902.

der magnetischen Kraft in T_2 Null ist; sie besitzt ein Maximum, wenn die magnetische Kraft hier im Maximum ist. Jener Fall tritt ein für

$$t = \frac{1}{4} T \quad , \qquad t = \frac{3}{4} T \text{ u. s. w.} \quad ;$$

dieser Fall tritt ein für

$$t = \frac{1}{2} T \quad , \qquad t = \frac{2}{2} T \text{ u. s. w.}$$

Wir nehmen an, der Apparat sei so eingestellt, daß keine Ablenkung für $t = \frac{1}{4} T$ erfolgt. Ist dann l der Weg der Kathodenstrahlen zwischen den Achsen von T_1 und T_2, so ist ihre Geschwindigkeit

$$v = \frac{4\, l}{T} \quad .$$

Das Experiment bestätigt die theoretischen Folgerungen; die Messung von l und T liefert v. Die Kathodenstrahlgeschwindigkeiten, welche auf die vorstehende Weise erhalten wurden, lagen bei den speziellen Versuchsbedingungen zwischen 0,132 und 0,168 Lichtgeschwindigkeit.

Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist natürlich von Fall zu Fall verschieden und hängt ab von der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz. Ist die Anfangsgeschwindigkeit eines Kathodenstrahlteilchens Null und durchläuft es 1 Volt frei, so ist seine Endgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{2 \cdot \frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{1}{300}} \quad ,$$

wo ε/μ in elektrostatischem Maße gegeben ist, für

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}865 \cdot 10^7 \cdot 3 \cdot 10^{10}$$

erhält man

$$v = 6{,}1 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \quad .$$

Die kleinsten Kathodenstrahlgeschwindigkeiten, die wir kennen, kommen an den negativen Elektronen vor, welche durch ultraviolette Belichtung aus Metallflächen in das angrenzende Vakuum frei gemacht werden; sie liegen unterhalb $8 \cdot 10^7$ cm · sec^{-1} (LENARD).

§ 148. **Die Masse des negativen Elektrons.**[1] — Bei den elektrolytischen Ionen heißt das Verhältnis (μ/ε) einer bestimmten Masse μ zu der daran haftenden elektrischen Ladung ε elektrochemisches Äquivalent. In diesem Sinne können wir auch von einem elektrochemischen Äquivalent des Kathodenstrahlteilchens oder negativen Elektrons sprechen. Für dieses ist in elektromagnetischem Maße

$$\frac{\mu}{\varepsilon} = 5{,}362 \cdot 10^{-8} \quad ;$$

---

[1] W. WEBER, Abh. Sächs. Ges. Wiss. 1871; Ges. Werke **4.** 249. O. HEAVISIDE, Ph. M. **27.** 324. 1889. E. WIECHERT, Abh. phys.-ökon. Ges. Königsberg **35.** 4. 1894; **37.** 1. 1896; W. A. **69.** 741. 1899; A. Ph. **4.** 667. 1901. J. J. THOMSON, Recent Res. 1893. p. 21; Ph. M. **48.** 547. 1899. W. B. MORTON, Ph. M. **41.** 488. 1896. G. F. C. SEARLE, Ph. Tr. **187.** 675. 1896; Ph. M. **44.** 329. 1897. J. LARMOR, Ph. M. **42.** 201. 1896. A. SCHUSTER, ibid. **43.** 1. 1897. TH. DES COUDRES, V. Ph. G. **17.** 60. 1898; Arch. Néerland **5.** 652. 1900. W. SUTHERLAND, Ph. M. **47.** 269. 1899. H. A. LORENTZ, Ph. Z. **2.** 78. 1900; Kgl. Akad. v. Wet te Amsterdam, 27. Mai 1904. P. DRUDE, A. Ph. **1.** 566. 590. 1900. † W. WIEN, ibid. **5.** 501. 1901; **13.** 641. 663. 1902; Ph. Z. **5.** 393. 1904. K. SCHWARZSCHILD, Gött. Nachr. 1903. p. 126. 132. E. KOHL, A. Ph. **13.** 770. 1904. W. KAUFMANN, Gött. Nachr. 1901. p. 143; 1902. p. 291; Ph. Z. **4.** 54. 1902. M. ABRAHAM, Gött. Nachr. 1902. p. 291; Ph. Z. **4.** 57. 1902; **10.** 105. 1903. O. J. LODGE, El. **50.** 313. 1902. E. RIECKE, Arch. Sc. **14.** 609. 1902.

für das elektrolytische Wasserstoffion ist

$$\frac{\mu}{\varepsilon} = 1{,}036 \cdot 10^{-4} \quad .$$

Wie das Experiment lehrt (§ 126), ist die elektrische Ladung des negativen Elektrons ebenso groß, wie diejenige des Wasserstoffions; demnach verhält sich dessen Masse zu derjenigen des negativen Elektrons wie 1938 : 1.

Bei Bildung des vorstehenden Verhältnisses ist stillschweigend vorausgesetzt, daß der Masse des negativen Elektrons dieselbe Bedeutung zukomme wie derjenigen des Wasserstoffions. Dies ist indessen fraglich. Die Masse des Wasserstoffions ist in seinem elektrochemischen Äquivalent durch Wägung ermittelt; für das negative Elektron ist sie dagegen gemäß der Bestimmung des Verhältnisses ε/μ als Koeffizient der Beschleunigung unter einer elektrischen oder magnetischen Kraft definiert.

Als mechanische Masse m_m definieren wir gemäß der Gleichung

$$m_m \cdot \frac{d^2 x}{d t^2} = X$$

das Verhältnis von Kraft zur Geschwindigkeitsänderung oder Beschleunigung der Masse. Hierbei wird vorausgesetzt, daß die gesamte Arbeit der Kraft X an der Masse m_m als kinetische Energie in Erscheinung tritt. Nun nehmen wir an dem negativen Elektron Geschwindigkeiten wahr; wir können darum auch bei ihm eine mechanische Masse vermuten. Bei deren Definition müssen wir indes vorsichtig sein. Das negative Elektron besitzt ja eine elektrische Ladung und damit in seinem Felde elektromagnetische Energie; einer Änderung der Geschwindigkeit oder kinetischen Energie entspricht eine gleichzeitige Änderung der Energie des elektromagnetischen Feldes; die Arbeit einer Kraft an einem negativen Elektron wird demnach im allgemeinen nur zum Teil in kinetische Energie, zum Teil in elektromagnetische Energie verwandelt.

Als Selbstinduktionskoeffizient L definieren wir gemäß der Gleichung

$$L \cdot \frac{d I}{d t} = X$$

das Verhältnis von induzierter Kraft X zur Änderung der Stromstärke

$$I = \frac{d \varepsilon}{d t}$$

oder zur Beschleunigung der Elektrizität ε. In diesem Sinne ist der Selbstinduktionskoeffizient analog der mechanischen Masse.

Die elektromagnetische Energie in einem jeden Punkte des Elektronenfeldes und darum auch die gesamte elektromagnetische Energie ist proportional dem Quadrat der Geschwindigkeit für Werte unterhalb ein Zehntel Lichtgeschwindigkeit. Die elektromagnetische Energie des Elektrons läßt sich darum in der Form $\frac{1}{2} m_e \cdot v^2$ darstellen, wo m_e eine Konstante, die elektromagnetische Masse des Elektrons, ist. Die gesamte Energie des Elektrons, die Summe aus kinetischer und magnetischer Energie ist demnach

$$\tfrac{1}{2}(m_m + m_e)\, v^2 = \tfrac{1}{2} \mu \cdot v^2 \quad .$$

Hierin ist $\mu = m_m + m_e$ die gesamte Masse des Elektrons, die im vorhergehenden in die Rechnung eingeführt wurde.

Das Vorstehende gilt für Geschwindigkeiten (v) des negativen Elektrons, die beträchtlich kleiner sind als diejenige (V) des Lichtes. Für größere Geschwindigkeiten darf m_e nicht mehr als konstant betrachtet werden. Nähert sich das Verhältnis v/V der Einheit, so gilt das Biot-Savartsche Gesetz nicht mehr, das

Feld des Elektrons erleidet eine Deformation und demgemäß wird m_ε rasch größer. Hieraus erklärt sich die an den Becquerelstrahlen beobachtete Erscheinung, daß das Verhältnis ε/μ bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit rasch kleiner wird.

Es erhebt sich die wichtige Frage, in welchem Verhältnis die gesamte Masse μ des negativen Elektrons sich verteilt auf die mechanische und die elektromagnetische Masse. Um die elektromagnetische Energie des Elektrons berechnen zu können, muß man bestimmte Annahmen über die Verteilung der als konstant betrachteten Ladung ε machen. Nimmt man an, daß sie in konzentrischen kugelförmigen Schichten angeordnet und starr mit den Volumenelementen verbunden sei, so läßt sich (nach ABRAHAM) bei transversaler Beschleunigung für m_ε die Formel aufstellen:

$$m_\varepsilon = \frac{\varepsilon^2}{V^2 \cdot a}\left(\frac{2}{3} + \frac{4}{3 \cdot 5} \cdot \frac{v^2}{V^2} + \frac{6}{5 \cdot 7} \frac{v^4}{V^4} + \ldots\right) .$$

Nun lassen sich auf Grund dieser Formel die Beobachtungen an den schnellen Becquerelstrahlen genügend genau darstellen, wenn man die mechanische Masse neben m_ε vernachlässigt. Man kann hieraus schließen, daß auch bei den langsamen Kathodenstrahlen die Masse des negativen Elektrons ausschließlich elektromagnetischer Natur sei. An Stelle der Hypothese, daß die Ladung des Elektrons starr in konzentrischen, kugelförmigen Schichten angeordnet sei, läßt sich die vielleicht sachgemäßere Annahme einführen, daß die Ladung des Elektrons bei der Bewegung auf ein abgeplattetes Ellipsoid sich verteile. Auf Grund dieser Annahme läßt sich auch die Abhängigkeit des Verhältnisses ε/μ von der Geschwindigkeit befriedigend erklären.

V. Zerstreuung der Kathodenstrahlen.

§ 149. **Prinzip der Zerstreuung.**[1] — Im reinen Äther zeigen die Strahlen elektromagnetischer Wellen, die Lichtstrahlen beispielsweise, ein einfaches Verhalten; in dem mit Massenteilchen durchsetzten Äther, also in einem materiellen Medium erfahren sie dagegen bei ihrer Ausbreitung mehrere Modifikationen, sie werden reflektiert, gebrochen und absorbiert. Die Kathodenstrahlen pflanzen sich im reinen Äther bei Unterlichtgeschwindigkeit geradlinig mit unveränderter Energie fort, insofern sie nicht durch eine elektrische oder magnetische Kraft von ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt werden. In einem materiellen Medium wird indes ihre Ausbreitung durch die Massenteilchen beeinflußt.

Wie wahrscheinlich ist, wirkt nicht bloß zwischen einen positivem Restatom, sondern auch zwischen einem neutralen Massenteilchen und einem negativen Elektron eine anziehende Kraft; wahrscheinlich ist diese Kraft in erster Linie elektrischen Ursprungs. Kommt darum ein bewegtes Elektron, also ein Kathodenstrahlteilchen, einem Massenteilchen nahe, so wird es von seiner Bewegungsrichtung abgelenkt, ähnlich wie in einem elektrischen oder magnetischen Felde. Stößt ein Kathodenstrahl direkt auf ein Massenteilchen, so wird es zurück oder zur Seite geworfen; auch diese Wirkung läßt sich auf eine Kraft zwischen dem Elektron und dem Massenteilchen zurückführen.

Neben dieser anziehenden Kraft auf das negative Elektron kann bei der Zerstreuung der Kathodenstrahlen auch eine abstoßende Kraft wirksam sein. Trifft nämlich ein Kathodenstrahlteilchen auf ein Atom, so erfahren dessen Teile eine Ablenkung aus ihrer Ruhelage und entwickeln infolgedessen eine abstoßende

[1] W. WEBER, Ges. Werke **4.** 389. E. RIECKE, W. A. **66.** 357. 1898. W. KAUFMANN, ibid. **69.** 112. 1899. J. STARK, Ph. Z. **1.** 397. 1900; **2.** 233. 1900; **3.** 161. 235. 368. 1902; V. D. Ph. G. **4.** 167. 1902. E. WARBURG, V. Ph. G. **6.** 9. 1904.

Gegenkraft auf das deformierende Kathodenstrahlteilchen. Hierdurch erfährt dieses ebenso wie durch anziehende Kräfte eine Ablenkung von seiner Bahn.

Pflanzt sich ein Bündel von Kathodenstrahlen in einem materiellen Medium fort, so kommen seine einzelnen Strahlen in verschiedene Abstände von Massenteilchen; sie werden darum nach allen möglichen Richtungen verschieden stark abgelenkt oder diffus zerstreut. Als Ursache der diffusen Zerstreuung der Kathodenstrahlen in einem materiellen Medium betrachten wir die Kräfte, welche zwischen den Teilchen des Mediums und den bewegten negativen Elektronen wirksam sind.

Tritt ein Kathodenstrahlbündel von einem wenig zerstreuenden Medium, z. B. aus verdünntem Gas, in ein stärker zerstreuendes, z. B. in ein Metall, so findet in diesem in der Oberflächenschicht und den tieferen Schichten diffuse Zerstreuung statt. Ein Teil der Strahlen wird von der Einfallsrichtung so stark abgelenkt, daß er sich wieder in den Gasraum zurückbegibt. Diese rückwärts gerichtete Zerstreuung der Kathodenstrahlen von einem Medium in das vorausgehende (Gasraum) heißt Reflexion der Kathodenstrahlen; diese ist offenbar diffus. Es nimmt also ein Körper ein auffallendes Kathodenstrahlbündel zum Teil in sich auf und zerstreut es in seinem Innern nach allen Richtungen, zum Teil wirft er es diffus zurück. Da die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, verglichen mit der thermischen Geschwindigkeit der Massenteilchen des zerstreuenden Mediums, in der Regel sehr groß ist, so können wir die letzteren bei der Zerstreuung als ruhend betrachten, als großmassige Sonnen, in deren große Zwischenräume die Kathodenstrahlen als kleinmassige Kometen hineinschießen.

Wie bereits angedeutet, erfolgt die diffuse Zerstreuung der Kathodenstrahlen in zweierlei Weise, erstens durch Zusammenstoß mit einem Massenteilchen, zweitens durch bloße Ablenkung in dessen Nähe. Der Zusammenstoß kann entweder dadurch erfolgen, daß das Kathodenstrahlteilchen in geradliniger Fortsetzung seiner Bahn auf ein Massenteilchen trifft, oder dadurch, daß es von diesem so weit abgelenkt wird, daß sein Abstand von dem Mittelpunkt des Massenteilchens kleiner wird als dessen Halbmesser. Im ersten Falle kann man von zufälligen, im zweiten von erzwungenen Zusammenstößen reden; die ablenkende Kraft vermehrt demnach die Zahl der Zusammenstöße.

Wie wir oben gesehen haben, ist die Ablenkung eines Kathodenstrahles in einem elektrischen oder magnetischen Felde um so kleiner, je größer die Geschwindigkeit des Strahles ist. Analog ist die Ablenkung der Kathodenstrahlen durch Massenteilchen oder ihre diffuse Zerstreuung in einem materiellen Medium um so größer, je kleiner die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und je größer die ablenkende Kraft zwischen Kathodenstrahl- und dem Massenteilchen ist. Außerdem hängt die diffuse Zerstreuung der Kathodenstrahlen auch ab von der Zahl der Massenteilchen, die auf ihrem Wege liegen, sie ist offenbar um so größer, je größer diese Zahl ist.

§ 150. **Erzeugung sekundärer Strahlen bei der Zerstreuung.**[1] — Der Vorgang der Zerstreuung oder Absorption von Kathodenstrahlen ist durch die Erzeugung sekundärer Kathodenstrahlen kompliziert. Trifft ein Kathodenstrahl auf ein neutrales Atom, so kann Ionisierung, Abtrennung eines negativen Elektrons von diesem, eintreten (§ 16). Besitzt das freigewordene Elektron eine von Null verschiedene Geschwindigkeit, so ist es so lange als ein Kathodenstrahl zu betrachten, als es sich nicht an ein neutrales Teilchen anlagert und so ein Molion von großer Masse und kleiner Geschwindigkeit bildet. Einen derartigen Kathodenstrahl, der von einem primären Strahle erzeugt wird, heißen wir sekundär.

[1] E. Goldstein, W. A. **51.** 622. 1894; **67.** 84. 1899. P. Lenard, A. Ph. **12.** 449. 1903. J. Stark, A. Ph. **13.** 875. 1904.

Sekundäre Strahlen werden ebensowohl in festen Körpern wie in Gasen bei der Zerstreuung primärer Strahlen von diesen erzeugt. Sie besitzen alle möglichen Bewegungsrichtungen und alle möglichen Geschwindigkeiten unterhalb derjenigen der primären Strahlen. Sekundäre Strahlen sendet auch ein fester Körper aus, der von primären Strahlen getroffen wird.

Bei der Zerstreuung primärer Kathodenstrahlen entsteht demnach ein Gemisch von primären und sekundären Strahlen. Diese vermögen sich nämlich dank ihrer kleinen Masse bei beträchtlicher Geschwindigkeit auf längere Strecken von ihrem Entstehungsort weg fortzupflanzen, während an diesem die schwer beweglichen positiven Atome zurückbleiben. In einigen unten mitgeteilten Untersuchungen über die Zerstreuung der Kathodenstrahlen ist das Auftreten der sekundären Strahlen nicht berücksichtigt.

§ 151. **Intensität der zerstreuten Strahlen.**[1] — Wie die primären einfallenden Strahlen, so besitzen auch die zerstreuten Strahlen negative elektrische Ladung und kinetische Energie. Intensität I_{kn} heißt auch bei ihnen die Elektrizitätsmenge, welche sie in der Zeiteinheit durch einen bestimmten Querschnitt führen.

Läßt man Kathodenstrahlen in ein materielles Medium eindringen, so führen sie diesem eine negative Ladung zu. Leitet man das Medium nicht ab, so wächst die Ladung schnell an, kann aber einen gewissen Betrag nicht übersteigen. Denn infolge des entstehenden elektrischen Feldes wird ein Teil der einfallenden Ladung wieder zurückgeworfen, der andere fließt durch das umgebende ionisierte Gas wieder ab. Um darum die Erscheinung der Reflexion der Kathodenstrahlen an der Oberfläche und ihre Zerstreuung im Innern eines Körpers rein zu erhalten, muß man den zerstreuenden Körper und die ihm benachbarten Körper auf der Spannung Null halten, also über einen nicht zu großen Widerstand zur Erde ableiten. Ferner muß man verhüten, daß zwischen dem zerstreuenden Körper und den benachbarten infolge der Verschiedenheit des Materials eine Voltadifferenz einen Strom durch das ionisierte Gas erzeugt.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaßregeln kann man sich folgender Definitionen bedienen. Fängt man die von dem zerstreuenden Körper zurückgeworfenen Strahlen durch eine geeignete Vorrichtung, den Auffänger, auf und leitet ihre Ladung über ein Galvanometer zur Erde ab, so zeigt dieses einen negativen Strom an; dessen Stärke heiße die Intensität der reflektierten Strahlen i_r. Der zerstreuende Körper läßt zweitens, wenn er dünn genug ist, auf seiner Rückfläche einen Teil der in ihm zerstreuten Strahlen in das angrenzende Medium (Gasraum) treten; deren Ladung läßt sich ebenfalls durch Auffangen und Ableiten über ein Galvanometer bestimmen; die Stromstärke in diesem ist die Intensität der durchgelassenen Strahlen i_d. Endlich verbleibt ein Teil der Ladung der im Körper zerstreuten Strahlen in diesem selbst und kann aus ihm abgeleitet werden, ihre Stromstärke ist die Intensität der absorbierten Strahlen i_a.

Ist I die Intensität der einfallenden Strahlen, so gilt

$$I = i_r + i_a + i_d \quad .$$

Ist der zerstreuende Körper so dick, daß er keine Kathodenstrahlen durchläßt, so ist

$$i_d = 0 \quad \text{und} \quad I = i_r + i_a \quad .$$

§ 152. **Geschwindigkeit der zerstreuten Strahlen.**[2] — Kathodenstrahlen führen Energie mit sich fort; dringen sie in ein materielles Medium ein, so geben

[1] H. Starke, W. A. **66**. 49. 1898. P. Lenard, A. Ph. **12**. 449. 714. 1903. —
[2] P. Lenard, W. A. **52**. 23. 1894. E. Merritt, Ph. R. **7**. 217. 1898. W. Cady, A. Ph. **1**. 678. 1900. E. Gehrcke, B. B. 1901. p. 461; A. Ph. **8**. 81. 1902. W. Seitz,

sie an dieses Energie ab und zwar in verschiedenen Formen. Sie können durch ihren Stoß den Massenteilchen des Mediums kinetische Energie mitteilen und so direkt Wärme erzeugen; sie ionisieren neutrale Massenteilchen und schaffen so potentielle Ionenenergie; und sie können negative Elektronen nicht bloß aus neutralen Atomverbänden frei machen, sondern ihnen auch eine so große Geschwindigkeit erteilen, daß diese ebenfalls den Charakter von Kathodenstrahlen annehmen; endlich können die Kathodenstrahlen Ausstrahlung von elektromagnetischer Energie in Form von Licht oder Röntgenstrahlen veranlassen.

Welcher Art auch die von Kathodenstrahlen in einem materiellen Medium hervorgebrachten Wirkungen sein mögen, immer verlieren dabei die Strahlen kinetische Energie und damit Geschwindigkeit. Von diesem Verlust werden nicht alle Strahlen in gleichem Maße betroffen; aus diesem Grunde besitzt ein Teil der zerstreuten Strahlen kleinere und zwar alle möglichen kleineren Geschwindigkeiten als die einfallenden primären Strahlen.

Stoßen Kathodenstrahlen mit Massenteilchen nicht direkt zusammen, sondern werden sie nur in deren Nähe aus ihrer Bewegungsrichtung abgelenkt, so ändert sich wohl in der Nähe derselben ihre Geschwindigkeit, wie diejenige eines Kometen in der Nähe seiner Sonne; nach der Ablenkung aber nimmt sie in größerer Entfernung fast wieder genau ihren früheren Wert an. Die kleine Abnahme rührt her von dem Impuls, den das Massenteilchen bei der Ablenkung erfährt, und von der elektromagnetischen Ausstrahlung, welche während der Geschwindigkeitsänderung erfolgt. Wie sich rechnerisch zeigen läßt, ist jene Abnahme um so kleiner, je größer unter sonst gleichen Umständen die Geschwindigkeit des Kathodenstrahlteilchens ist.

Passieren Kathodenstrahlen nur ein oder nur wenige Male die Nähe eines Massenteilchens, so werden sie zwar aus ihrer Richtung abgelenkt, behalten aber ihre Geschwindigkeit so gut wie ungeändert bei. Demgemäß sind unter den zerstreuten Strahlen solche enthalten, welche nahezu die gleiche Geschwindigkeit besitzen wie die einfallenden primären Strahlen.

Nach dem Vorstehenden wird ein homogenes Kathodenstrahlbündel durch die Zerstreuung inhomogen; während zuvor seine Elektronen alle die gleiche Geschwindigkeit besaßen, kommen in dem zerstreuten Bündel alle möglichen Geschwindigkeiten, von der ursprünglichen angefangen bis zu Null vor. Dies gilt sowohl von den im Innern des zerstreuenden Körpers verlaufenden Strahlen, wie von den reflektierten und durchgelassenen Strahlen. Die größte Geschwindigkeit, die indes bei den letzten, den durchgelassenen Strahlen, vorkommt, ist in der Regel etwas kleiner, als die anfängliche Geschwindigkeit; diese Strahlen passieren nämlich nicht wie die reflektierten nur die Nähe weniger, sondern zahlreicher Massenteilchen; sie büßen daher durch Ausstrahlung merklich an Energie ein, auch wenn sie nicht direkt mit Massenteilchen zusammenstoßen.

Die vorstehenden theoretischen Folgerungen werden durch die Untersuchung der magnetischen Ablenkbarkeit der zerstreuten Strahlen bestätigt. Schneidet man nämlich mit Hilfe eines Diaphragmas aus den an einer Metallfläche diffus reflektierten Strahlen ein schmales Bündel heraus und unterwirft es der Wirkung eines transversalen Magnetfeldes, so wird es zu einem kontinuierlichen Spektrum auseinandergezogen. Die am wenigsten abgelenkte Kante dieses Spektrums enthält diejenigen Strahlen, welche keine Einbuße an Geschwindigkeit erlitten; sie zeigen nämlich eine gleich große Ablenkung wie die primären Strahlen in einem gleich starken Magnetfelde. Untersucht man in analoger Weise die von einem

---

A. Ph. **6.** 1. 1901; **8.** 235. 1902. J. STARK, Ph. Z. **3.** 161. 1902. E. WARBURG, B. B. 1902. p. 267. † TH. DES COUDRES, Ph. Z. **4.** 140. 1902. † H. STARKE, V. D. Ph. G. **5.** 14. 1903.

dünnen Metallblättchen durchgelassenen Strahlen, so erhält man ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum; dessen Kante ist aber etwas stärker abgelenkt, als die primären Strahlen, die ihren Weg nicht durch das Metall nehmen. Die schnellsten durchgelassenen Strahlen besitzen also eine etwas kleinere Geschwindigkeit als die primären Strahlen. Der Unterschied ist um so größer, je kleiner die Geschwindigkeit der primären Strahlen oder die erzeugende Spannungsdifferenz ist.

Das Verhältnis ε/μ wird bei der Zerstreuung der Kathodenstrahlen nicht geändert; sowohl bei den reflektierten wie bei den durch dünne Metallblättchen gegangenen Strahlen besitzt es den Wert $1{,}865 \cdot 10^7$.

Unter Leistung e_r, e_a bezw. e_d der reflektierten, absorbierten oder durchgelassenen Kathodenstrahlen sei die in der Zeiteinheit reflektierte, absorbierte oder durchgelassene Kathodenstrahlenenergie verstanden. Vergleicht man Leistung und Intensität der zerstreuten Strahlen, so ergibt sich folgendes. Das Verhältnis e_r/i_r ist kleiner als e_a/i_a, oder mit anderen Worten: die absorbierte Leistung ist größer, als der absorbierten Intensität entspricht. Ein Teil der reflektierten und durchgelassenen Strahlen läßt nämlich einen Betrag seiner Energie in dem zerstreuenden Körper zurück und vermehrt so die absorbierte Energie auf Kosten der reflektierten und durchgelassenen Leistung. Diese Erscheinung tritt indes nur bei kleiner Kathodenstrahlgeschwindigkeit deutlich hervor.

§ 153. **Zerstreuungskoeffizient oder Absorptionsvermögen.**[1] — Ein Kathodenstrahlbündel mit der Richtung x durchlaufe eine Körperschicht von der Dicke dx, am Anfang der Schicht sei seine Intensität I, am Ende sei sie in der Richtung x um dI durch Zerstreuung kleiner geworden. Wir setzen $dI = - I \cdot \alpha \cdot dx$; die Größe

$$\alpha = - \frac{dI}{I \cdot dx} ,$$

also die Abnahme der Intensität Eins auf der Strecke Eins heißt der Zerstreuungs- oder Absorptionskoeffizient des Körpers für Kathodenstrahlen. Durch Integration ergibt sich aus der obigen Differentialgleichung für die Intensität I am Ende der Strecke d der Wert $I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot d}$, wo I_0 die Intensität am Anfang der Strecke d und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Wie oben dargelegt wurde, ist die Zerstreuung der Kathodenstrahlen um so größer, je kleiner deren Geschwindigkeit ist. Darum ist der Zerstreuungskoeffizient eines Körpers für Kathodenstrahlen eine Funktion der Geschwindigkeit der Strahlen; er nimmt zu, wenn diese abnimmt. Will man deshalb verschiedene Körper hinsichtlich ihres Zerstreuungsvermögens vergleichen, so hat man ihre Zerstreuungskoeffizienten für dieselbe Kathodenstrahlgeschwindigkeit anzugeben.

Wie oben mitgeteilt wurde, wird ein Kathodenstrahlbündel bei der Fortpflanzung in einem materiellen Medium inhomogen; ein Teil seiner Strahlen nimmt kleinere Geschwindigkeiten an. Dies ist der Grund, warum der Zerstreuungskoeffizient eines Körpers um so größer sich ergibt, je größer die Schichtdicke ist, an welcher er bestimmt wird. Je weiter nämlich die Strahlen in den Körper vordringen, desto mehr überwiegt die Zahl der verlangsamten Strahlen und desto stärker wird dann die Zerstreuung. Diese Abhängigkeit des Zerstreuungskoeffizienten von der Schichtdicke tritt um so deutlicher hervor, je kleiner die anfängliche Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist. Um vergleichbare Werte des Zerstreuungskoeffizienten zu erhalten, hat man ihn nach dem Vorhergehenden an solchen Schichtdicken zu bestimmen, die so klein

[1] W. Kaufmann, W. A. **69.** 95. 1899; A. Ph. **13.** 836. 1904. P. Lenard, A. Ph. **12.** 714. 1903.

sind, daß in ihnen die Homogenität der Strahlen nicht wesentlich gestört wird. Auch hat man bei Bestimmung des Zerstreuungskoeffizienten auf die sekundären Strahlen Rücksicht zu nehmen.

§ 154. **Zerstreuung in Gasen.**[1] — Die Zerstreuung der Kathodenstrahlen in Gasen läßt sich nach zwei Methoden, elektrisch und photometrisch, untersuchen. Die elektrische Methode, die Messung der von den Kathodenstrahlen mitgeführten negativen Elektrizitätsmenge, ist in zweierlei Art angewendet worden. KAUFMANN umgibt das Gas, in dem die Zerstreuung erfolgen soll, mit einem Metallblechzylinder, läßt durch Öffnungen in der Richtung der Achse ein paralleles Kathodenstrahlbündel ein- und austreten, fängt die austretende oder vom Gase durchgelassene Intensität i_d auf und leitet sie über ein Galvanometer zur Erde. Die im Gase zerstreute oder absorbierte Intensität i_a wird ebenfalls durch Ableitung über ein Galvanometer bestimmt. Ist die einfallende Intensität I, so gilt

$$I = i_a + i_d \quad ;$$

aus dem Verhältnis

$$\varkappa = \frac{i_d}{i_a} = \frac{i_d}{I - i_d}$$

läßt sich der Zerstreuungskoeffizient nach der Formel berechnen

$$\alpha = \frac{1}{l} \log \text{nat} (1 + \varkappa) \quad ,$$

wo l die Länge des Weges in dem Metallzylinder oder dem zerstreuenden Gase bedeutet.

LENARD erzeugt die negativen Elektronen aus einer Metallplatte durch ultraviolette Belichtung, erteilt ihnen in einem Kraftfelde zwischen der belichteten Kathode und einer netzförmigen Anode eine bestimmte Geschwindigkeit und läßt sie dann durch die Öffnungen der Anode in das zerstreuende Gas und von da in den Auffänger treten. Ist der von diesem wegfließende negative Strom Q, der von der Kathode zur Erde fließende Strom G, so ist im gasfreien Raume

$$\frac{Q'}{G'} = I = k \cdot e^{-\varkappa' . l} \quad ;$$

im Gase

$$\frac{Q}{G} = i = k \cdot e^{-(\varkappa + \varkappa') . l} \quad ,$$

wo k eine Konstante, l die Länge des Weges von der Anode bis zum Auffänger ist. Hieraus ergibt sich der Zerstreuungskoeffizient

$$\varkappa = \frac{1}{l} \cdot \log \frac{I}{i} \quad ;$$

er läßt sich also durch Messung der Stromstärken, Q, Q', G und G' bestimmen.

Die Anwendung der vorstehenden Methoden hat ergeben, daß die Zerstreuung der Kathodenstrahlen in einem Gase um so größer ist, je größer der Druck und die Dichte des Gases ist. Der Zerstreuungskoeffizient oder das Absorptionsvermögen ist proportional dem Gasdruck; den Quotienten aus ihm und den Gasdruck nennt LENARD spez. Absorptionsvermögen. Über dessen Abhängigkeit von der Geschwindigkeit hat LENARD

[1] H. HERTZ, W. A. **19.** 816. 1883. †P. LENARD, B. B. 1893. p. 3; W. A. **51.** 225. 1894; **52.** 23. 1894; **56.** 255. 1895; A. Ph. **12.** 449. 714. 1903. E. GOLDSTEIN, W. A. **51.** 622. 1894; **67.** 84. 1899. W. KAUFMANN, ibid. **69.** 95. 1899; A. Ph. **13.** 836. 1904. H. STARKE, Ch. **37.** 513. 1901. F. LEININGER, Diss. Würzburg 1902.

mittels seiner elektrischen Methode die in der nachstehenden Tabelle mitgeteilten Zahlen erhalten.

Strahlgeschwindigkeit		Spez. Absorptionsvermögen cm⁻¹ bei 1 mm Hg			
in Volt	in Brucht. der Lichtgeschwind. ca.	Wasserstoff	Atm. Luft	Argon	Kohlensäure
6	1/270	44	30	28	34
30	1/20	14,6	27	26	32
100	1/70	6,01	21	20	28
1000	1/20	1,2	3,9	4,2	7
4000	1/10	0,19	0,85	1,3	2
30000	1/3	0,00062	0,0050	—	0,0067
Neg. Ra.-Str.	1	0,0000006	0,000009	0,00001	0,00001

Die photometrische Methode (Lenard) läßt die Kathodenstrahlen aus der sie erzeugenden Stromröhre durch ein Aluminiumblättchen hindurch in den Raum treten, der mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. In diesem ist parallel zu dem Aluminiumfenster ein Fluoreszenzschirm verschiebbar; dieser wird von dem Fenster bei der einzelnen Messung immer gerade so weit fortgerückt, daß er eben noch merkbar leuchtet.

Die Zerstreuung der Kathodenstrahlen in einem Gase spielt sich immer beim Glimmstrom ab; in diesem treten ja in allen Teilen Kathodenstrahlen (bewegte negative Elektronionen) auf; die größte Geschwindigkeit besitzen in ihm diejenigen Strahlen, welche von der Oberfläche der Kathode ausgehen. Die Spannungsdifferenz, welche diese erzeugt, ist der Kathodenfall; zerstreut werden sie in der negativen Glimmschicht; in dieser bringen sie bei ihrer Zerstreuung unter Verlust ihrer kinetischen Energie Erwärmung, Leuchten und Ionisierung hervor. Wie nach dem Obigen leicht verständlich ist, ist die negative Glimmschicht um so länger, je größer der Kathodenfall und je kleiner der Druck und das Molekulargewicht des Gases ist.

§ 155. **Zerstreuung in festen Körpern.**[1] — Um die Zerstreuung der Kathodenstrahlen in festen Körpern zu untersuchen, hat man deren Dicke so klein zu wählen, daß sie einen Teil der Strahlen durch sich hindurchlassen und ihre Homogenität nicht wesentlich beeinträchtigen. Von der Eigenschaft, daß dünne Körperschichten schnelle Kathodenstrahlen durch sich hindurchlassen, kann man Gebrauch machen, um die Kathodenstrahlen des Glimmstromes aus der sie erzeugenden Stromröhre treten zu lassen (Lenard). Zu diesem Zwecke läßt man die von der Kathode herkommenden Strahlen auf ein dünnes Aluminiumblättchen fallen, das ein kleines Loch der Röhre verschließt; das Blättchen muß natürlich lochfrei und darf dem atmosphärischen Drucke nur auf einer kleinen Fläche ausgesetzt sein. Die aus einem solchen Aluminiumfenster tretenden Strahlen sind indes infolge der Zerstreuung im Blättchen nicht mehr homogen.

Die Zerstreuung der Kathodenstrahlen durch feste Körper kann man an den aus einem Aluminiumfenster tretenden Strahlen auf photometrischem Wege (Lenard) untersuchen. Man läßt sie zu diesem Zwecke auf einen Fluoreszenzschirm fallen, einmal, wenn zwischen Blättchen und Schirm die zerstreuende Körperschicht eingeschaltet ist, und einmal, wenn dies nicht der Fall ist. Aus der Schichtdicke und den zwei Abständen des Schirmes von dem Fenster in den

[1] E. Wiedemann u. H. Ebert, Erlang. B. 1891. p. 31. H. Hertz, W. A. **45.** 28. 1892. †P. Lenard, B. B. 1893. p. 3; W. A. **51.** 225. 1894; **52.** 23. 1894; **56.** 255. 1895. Th. des Coudres, ibid. **62.** 134. 1897; Ph. Z. **4.** 140. 1902; V. Ph. G. **6.** 9. 1904. G. Guglielmo, N. C. (4) **10.** 202. 1899. †W. Seitz, A. Ph. **6.** 1. 1901; A. Ph. **12.** 860. 1903; Ph. Z. **3.** 552. 1902. E. Warburg, B. B. 1902. p. 267. E. Rutherford und H. T. Brooks, Ph. M. **4.** 4. 1902.

zwei Messungen läßt sich der Zerstreuungskoeffizient bestimmen. Eine Untersuchung verschiedener Stoffe nach dieser Methode ergab, daß ein Körper Kathodenstrahlen um so stärker zerstreut, je größer seine Dichte ist; dieser ist der Zerstreuungskoeffizient angenähert proportional; außerdem ist er um so größer, je kleiner die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist.

Man kann die Zerstreuung der Kathodenstrahlen durch einen festen Körper auch im Vakuum auf folgende Weise (SEITZ) studieren. Man läßt primäre Kathodenstrahlen durch ein dünnes Blättchen von der Dicke l_1 gehen und bestimmt die durchgelassene Intensität i_{d_1}; ebenso bestimmt man für eine zweite Dicke l_2 die durchgelassene Intensität i_{d_2}. Durch Anwendung der Gleichung

$$i_d = I_0 \cdot e^{-\alpha l}$$

ergibt sich dann:

$$\alpha = \frac{1}{l_2 - l_1} \log \text{nat} \frac{i_{d_1}}{i_{d_2}} \quad .$$

Oder man berechnet aus der in einem Metallblättchen absorbierten und der von ihm durchgelassenen Intensität die einfallende I_0. Die Untersuchung des Verhältnisses i_d / I_0 für verschiedene Kathodenstrahlgeschwindigkeiten bei sonst konstanten Verhältnissen gibt dann Aufschluß über die Abhängigkeit des Zerstreuungskoeffizienten von der Geschwindigkeit. In welcher Weise sich i_d / I_0 mit der Geschwindigkeit ändert, zeigt für Aluminiumblättchen die nachstehende Tabelle (nach SEITZ).

Geschwindigkeit in Volt	Dicke 0,000211 cm	Dicke 0,000460 cm
12 000	0,0017	—
14 000	0,0156	—
20 000	0,160	0,0028
24 000	0,241	0,033
28 000	0,286	0,100
32 000	0,315	0,162
40 000	0,375	0,251
48 000	—	0,311

An den Kathodenstrahlen, welche von einer radioaktiven Substanz ausgesandt werden, läßt sich die Zerstreuung in festen Körpern in folgender Weise (RUTHERFORD und BROOKS) untersuchen. Man beseitigt die α-Strahlen durch Absorption, indem man die radioaktive Substanz mit einem Aluminiumblatt bedeckt. Die Menge der von diesem durchgelassenen negativen Strahlen (Kathodenstrahlen) mißt man durch die von ihnen in Luft hervorgebrachte Ionisierung, einmal, nachdem sie durch die zu untersuchende Körperschicht gegangen sind, und einmal, wenn diese nicht eingeschaltet ist. An den von einem Uranpräparat ausgesandten sehr schnellen Strahlen wurden für den Zerstreuungskoeffizienten in verschiedenen Körpern die nachstehenden Werte erhalten; d bezeichnet in der Tabelle die spez. Dichte.

Substanz	α	d	$\frac{\alpha}{d}$	Substanz	α	d	$\frac{\alpha}{d}$
Glas . . .	14,0	2,45	5,7	Kupfer . .	60	8,6	7,0
Glimmer . .	14,2	2,78	5,1	Silber . . .	75	10,5	7,1
Ebonit . .	6,5	1,14	5,7	Blei . . .	122	11,5	10,8
Eisen . . .	44	7,8	5,6	Zinn . . .	96	7,3	13,2
Aluminium .	14	2,60	5,4				

§ 156. **Reflexion der Kathodenstrahlen.**[1] — Wie innerhalb eines Körpers, so verläuft die Zerstreuung auch an der Oberfläche in den angrenzenden Gasraum zurück diffus. Daß die Reflexion der Kathodenstrahlen diffus ist, versteht man leicht auf Grund des eingeführten Erklärungsprinzipes. In verschiedenen Emanationsrichtungen ist die reflektierte Intensität verschieden groß. Über die Verteilung der Intensität in der Einfallsebene hat die experimentelle Untersuchung (SEITZ) folgendes ergeben. Ist der Einfallswinkel Null, so nimmt die reflektierte Intensität von 20—90° Emanationswinkel ab und zwar schneller als dem Kosinus des Winkels entspricht. Geht man für den Einfallswinkel 45° von negativen Emanationswinkeln nach dem Einfallslot und dann weiter von 0—90°, so nimmt die reflektierte Intensität erst bis zu einem Maximum zu und dann wieder ab. Der Winkel zwischen der Einfallsrichtung und dem Reflexionsmaximum ist bei verschiedenen Metallen verschieden groß; bei einigen Metallen, wie Silber und Platin, liegt er zwischen Einfallsrichtung und Einfallslot. Diese Resultate der experimentellen Untersuchung lassen sich theoretisch auf Grund der Annahme einer ablenkenden Kraft zwischen Massen- und Kathodenstrahlteilchen erklären.

Bei der Reflexion primärer Kathodenstrahlen tritt auch eine Emission sekundärer Strahlen auf; nach AUSTIN und STARKE ist diese nur bei schiefer Inzidenz, nicht bei senkrechter vorhanden.

Da die Kathodenstrahlen nicht bloß an der obersten Teilchenschicht einer Metallplatte, sondern auch von den tiefer liegenden Schichten und dazu von den einzelnen Teilchen reflektiert werden, so ist verständlich, daß der Grad der Politur der reflektierenden Fläche bei senkrechter Inzidenz nur einen sehr geringen Einfluß haben kann. Bei schiefer Inzidenz wird indes die Reflexion von der Politur des Reflektors beeinflußt; und zwar nimmt sie mit der Verbesserung der Politur zu; die Zunahme ist unter sonst gleichen Umständen um so größer, je größer der Einfallswinkel ist.

Das Reflexionsvermögen r für einen bestimmten Einfallswinkel, speziell für senkrechte Inzidenz, wird in folgender Weise definiert. Die primäre Intensität der auf ein undurchlässig dickes Metallblättchen fallenden Kathodenstrahlen sei I_0, die gesamte reflektierte Intensität i_r, die absorbierte Intensität i_a; es gilt dann

$$r = \frac{i_r}{I_0} = \frac{i_r}{i_r + i_a} ,$$

setzt man $I_0 = 100$, so erhält man das Reflexionsvermögen in Prozenten. i_r läßt sich dadurch bestimmen, daß man die Ladung der reflektierten Strahlen in einem geeigneten Auffänger zur Absorption bringt und über ein Galvanometer zur Erde ableitet; i_a wird durch galvanometrische Ableitung des Reflektors bestimmt.

Metall	Reflexionsvermögen	Spez. Dichte	Metall	Reflexionsvermögen	Spez. Dichte
Platin	72	21,5	Messing	43	8,1
Blei	63	11,3	Eisen	40	7,7
Silber	59	10,5	Zink	40	7,1
Wismut	58	9,9	Aluminium	25	2,6
Nickel	48	8,9	Magnesium	25	1,7
Kupfer	45	8,5			

[1] E. GOLDSTEIN, W. A. **15.** 246. 1882. E. WIEDEMANN u. H. EBERT, Erl. B. 1891. p. 31. G. SEGUY, C. R. **122.** 134. 1896. †H. STARKE, W. A. **66.** 49. 1898; Ph. M. **48.** 132. 1899; A. Ph. **3.** 75. 1900; V. D. Ph. G. **4.** 212. 1902; **5.** 14. 1903. A. SCHULLER, Math.-nat. Ber. aus Ungarn **17.** 281. 1899. A. C. C. SWINTON, Pr. R. S. **64.** 377. 1899. P. VILLARD, Soc. franc. de phys. **108.** 6. 1898; I. Ph. **8.** 148. 1899; C. R. **127.** 233. 1898;

Für Metalle ist das Reflexionsvermögen bei senkrechter Inzidenz unabhängig von der Geschwindigkeit oberhalb $4 \cdot 10^{8}$ cm·sec^{-1} eine charakteristische Konstante. Die vorstehenden Zahlen (nach STARKE) geben es für eine Reihe von Metallen in Prozenten an.

VI. Die Kanalstrahlen.

§ 157. **Natur und Erzeugung der Kanalstrahlen**[1]**, positive Becquerelstrahlen.** — Wie ein negatives Ion, speziell ein Elektronion, so kann auch ein positives Ion als Strahl auftreten, indem es mit einer großen Geschwindigkeit auf eine längere Strecke zwischen neutralen Gasmolekülen hindurch sich bewegt. Es ist auch denkbar, daß neutrale Moleküle strahlenartig zwischen anderen langsameren Molekülen hindurch sich ausbreiten, daß es also analog den elektrisch geladenen Ionenstrahlen elektrisch neutrale Molekülstrahlen gibt; wie diese von Ionenstrahlen erzeugt werden können, wird weiter unten näher dargelegt werden.

Die Strahlen positiver Ionen werden dadurch gewonnen, daß diese auf kurzer Strecke eine große Spannungsdifferenz frei durchlaufen. Dies ist vor allem an der Kathode der Fall; einerseits stellt hier der Abstand des negativen Glimmlichtes von der Kathode angenähert die mittlere freie Weglänge der positiven Ionen unter den gegebenen Verhältnissen dar, andererseits liegt auf dieser Strecke eine große Spannungsdifferenz, der Kathodenfall. Ausgehend von dem negativen Glimmlicht werden die positiven Ionen von der elektrischen Kraft auf die Kathode zu getrieben und nehmen dank dem großen Spannungsabfall nach kurzer Zeit eine große Geschwindigkeit und somit den Strahlencharakter an. Ihre weitere Ausbreitung im Gase wird allerdings begrenzt, sowie sie an der Kathodenoberfläche ankommen; besitzt indes die Kathode Kanäle, so schießt ein Teil der positiven Ionen in diese hinein und tritt hinter der Kathode in das Gas aus; in diesem vermögen sie dann um so weitere Strecken zurückzulegen, je verdünnter es ist. Insofern die postitiven Ionenstrahlen auf diese Weise aus Kanälen der Kathode heraustreten, führen sie den Namen Kanalstrahlen, wie bereits bemerkt wurde.

In ähnlicher Weise kann man hinter eine durchlöcherte Kathode eines Querstromes in der negativen Glimmschicht Kanalstrahlen leiten, durch entsprechende Wahl des sekundären Kathodenfalles kann man diesen eine beliebig kleine Geschwindigkeit erteilen.

Die Kanalstrahlen sind nicht bloß in den Kathodenkanälen und in deren Verlängerung nach der Rückseite, sondern auch schon im Raume vor der Kathode, im Kathodendunkelraume und in der ersten Kathodenschicht enthalten. Deren rötlich gelbes Leuchten und das Licht in den Kathodenkanälen und auf der Rückseite im Gase rührt zum Teil von den Kanalstrahlen her. Indes sei ausdrücklich folgendes betont. Unter Kanalstrahlen wollen wir nicht die sichtbaren Lichtstrahlen der genannten Gaspartien verstehen, auch nicht alle die Ursachen, welche diese Lichtstrahlen erzeugen, sondern speziell nur die positiven Ionenstrahlen.

Die Kanalstrahlen haben mit den Kathodenstrahlen die Eigenschaft elektrischer Ladung gemeinsam; dagegen ist, wie voraus bemerkt sei, ihre Masse viel größer und zwar von der Größenordnung der chemischen Atome. In dieser Hinsicht sind sie in eine Linie zu stellen mit den neutralen Molekülstrahlen, sind aber von diesen durch ihre Ladung ausgezeichnet.

---

130. 1010. 1900. † W. SEITZ, A. Ph. **6.** 1. 1901. L. AUSTIN u. H. STARKE, V. D. Ph. G. **4.** 106. 1902. J. STARK, Ph. Z. **3.** 161. 368. 1902; V. D. Ph. G. **4.** 167. 1902.

[1] W. WIEN, V. Ph. G. 1897. p. 165; 1898. p. 10; W. A. **65.** 445. 1898; A. Ph. **5.** 421. 1901. W. ARNOLD, W. A. **61.** 327. 1897. P. EWERS, ibid. **69.** 167. 1899. F. LEININGER, Dissert. Würzburg 1902. J. STARK, A. Ph. **13.** 389. 1904.

Die Ladung der Kanalstrahlen kann man bestimmen, indem man sie auf ein Metallblech fallen läßt, das über ein Galvanometer zur Erde abgeleitet ist; dieses zeigt dann einen positiven Strom an. Wie bei den Kathodenstrahlen, so setzt sich auch bei den Kanalstrahlen die von der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz V geleistete elektrische Arbeit $\varepsilon \cdot V$ in kinetische Energie $\frac{1}{2}\mu v^2$ um. Diese läßt sich bestimmen, indem man die Strahlen auf ein Bolometer fallen läßt. Ein Thermometer, das in ein Kanalstrahlenbündel taucht, steigt rasch. Die von den Kanalstrahlen mitgeführte Energie läßt sich auch kalorimetrisch bestimmen.

Wie schon oben bemerkt wurde, ist die Becquerelstrahlung im allgemeinsn aus verschiedenen Strahlenarten zusammengesetzt; so finden sich in ihr bei manchen Substanzen auch positive Ionenstrahlen.[1] Es sind dies die stark absorbierbaren Becquerelstrahlen, sie haben sich bei Radium, Thor, Uran und Polonium nachweisen lassen. Die positiven Becquerelstrahlen sind zu den Kanalstrahlen zu rechnen; sie werden nämlich von einer elektrischen und magnetischen Kraft in dem gleichen Sinne wie diese abgelenkt, besitzen eine Masse von gleicher Größenordnung und werden in Gasen unter intensiver Ionisierung gleich stark zerstreut.

§ 158. **Magnetische Ablenkung.**[2] — Als Träger einer elektrischen Ladung, die eine gewisse Geschwindigkeit besitzen, werden die Kanalstrahlen von einem transversalen Magnetfelde aus ihrer Richtung abgelenkt, analog den Kathodenstrahlen, indes in entgegengesetzter Richtung und in kleinerem Maße. Für die magnetische Ablenkung eines elektrischen Teilchens mit der Ladung ε und der Masse, welches die Spannungsdifferenz V frei durchlaufen hat und in einem transversalen Magnetfelde von der Stärke H die Strecke x zurücklegt, ergab sich (vgl. oben) der Wert

$$y_m = \frac{x^2 \cdot H}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu} \cdot \frac{1}{2V}} \quad .$$

An der Kathode nun durchlaufen die Kathoden- und die Kanalstrahlen die gleiche Spannungsdifferenz, den Kathodenfall, frei, nur in entgegengesetzter Richtung. Werden für beide Strahlenarten außerdem x und H gleichgemacht, so verhalten sich die magnetischen Ablenkungen umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Massen der Strahlen, da die Ladungen für beide als gleich angesehen werden müssen. Nun ist die Masse des Kanalstrahlteilchens ungefähr 1000 mal größer als diejenige des negativen Elektrons; darum wird jenes unter sonst gleichen Umständen magnetisch etwa 33 mal weniger abgelenkt als dieses. Aus diesem Grunde ist die magnetische Ablenkung der Kanalstrahlen schwieriger zu beobachten.

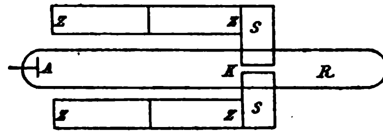
Bringt man eine durchlöcherte Kathode, die nach vorn Kathoden-, nach hinten Kanalstrahlen aussendet, in ein transversales Magnetfeld, so werden durch dieses die Kathodenstrahlen und mit ihnen das negative Glimmlicht abgelenkt, beispielsweise nach oben; gleichzeitig erscheinen dann die Kanalstrahlen nach unten abgelenkt. Diese Ablenkung der Kanalstrahlen rührt indes nicht direkt von dem Magnetfelde her; die Verschiebung des negativen Glimmlichtes bedingt nämlich eine Richtungsänderung der nach der Kathode laufenden elektrischen Kraftlinien. Im Magnetfelde ist darum erstens die Lage des Ausgangspunktes der Kanalstrahlen, nämlich das negative Glimmlicht, zweitens die Bewegungsrichtung

---

[1] R. J. Strutt, Pr. R. S. 1900. W. Crookes, ibid. 1900. E. Rutherford, Ph. Z. **4**. 235. 1902. H. Becquerel, C. R. **136**. 199. 431. 1903. Th. des Coudres, Ph. Z. **4**. 483. 1903. — [2] E. Goldstein, B. B. 1886. p. 691; V. D. Ph. G. **3**. 204. 1901; **4**. 64. 228. 1902. W. Wien, V. Ph. G. 1897. p. 165; 1898. p. 10; W. A. **65**. 445. 1898; A. Ph. **5**. 421. 1901; **8**. 257. 1902; **13**. 669. 1904.

auf die Kathode zu eine andere als ohne Magnetfeld; durch diese zwei Ursachen wird die scheinbar beträchtliche Ablenkung der Kanalstrahlen bedingt.

Um den eben gekennzeichneten Einfluß, den die magnetische Ablenkung der Glimmschicht auf die Kanalstrahlen ausübt, zu umgehen, hat man die Glimmschicht vor magnetischen Kraftlinien zu schützen. Dies geschieht in folgender Weise (Figur 224 nach W. WIEN). In einer zylindrischen Glasröhre ist A eine scheibenförmige Anode, als Kathode K dient ein eng an der Glaswand liegender zentral durchbohrter Eisenzylinder. Außen ist über diesen die kreisförmige Eisenplatte SS geschoben, auf diese ist der dicke kreisförmige Eisenhohlzylinder ZZ gesetzt, der Beobachtungsraum R, in dem die Kanalstrahlen verlaufen, wird zwischen zwei Magnetpole gebracht. Mittels dieser Versuchsanordnung läßt sich durch ein etwa 1500 absolute Einheiten starkes Magnetfeld die magnetische Ablenkung der Kanalstrahlen an der schwachen Fluoreszenz beobachten, welche sie auf der Glaswand hervorbringen. Sie werden hierbei in ein kontinuierliches Spektrum auseinandergezogen, auch wenn sie von einem stetigen Glimmstrome durch Anwendung einer Influenzmaschine erzeugt werden.



Figur 224.

Die magnetische Ablenkbarkeit der positiven Becquerelstrahlen[1] läßt sich in zweierlei Weise zeigen. Einmal kann man ein Bündel von ihnen durch einen Spalt hindurch auf eine photographische Platte fallen lassen; wird senkrecht zu dem Strahlenbündel ein Magnetfeld erregt, so erscheint der photographische Eindruck in der entgegengesetzten Richtung zu der Ablenkung der negativen Strahlen verschoben. Oder man läßt die vom Radium ausgehenden Strahlen durch ein System enger Kanäle aus Metall in einen Gasraum treten und mißt hier ihre Intensität durch die von ihnen hervorgebrachte Ionisation. Erregt man senkrecht zu der Strahlenrichtung ein Magnetfeld, so werden die negativen Becquerelstrahlen (Kathodenstrahlen) schon durch ein schwaches Magnetfeld zur Seite an die Kanalwände gelenkt und so gehindert, an der Ionisierung des Gases in dem untersuchten Raume teilzunehmen. Die positiven Strahlen werden dagegen nur wenig von einem schwachen Magnetfelde abgelenkt, und da die Ionisierung in dem untersuchten Raume hauptsächlich durch die stark absorbierbaren positiven Strahlen und nur zu einem kleineren Teile durch die wenig absorbierbaren negativen Strahlen hervorgebracht wird, so setzt ein schwaches Magnetfeld die Ionisierung in dem untersuchten Raume nur wenig herab. Wird jedoch die magnetische Feldstärke vergrößert, so nimmt die Ionisation mehr und mehr ab, da nunmehr die positiven Strahlen an die Kanalwände in wachsendem Betrage abgelenkt werden.

§ 159. **Positive Strahlen im elektrischen Felde, Bahnform.**[2] — Wie oben dargelegt wurde, erfahren elektrische Teilchen von verschiedener Masse in dem gleichen elektrischen Felde nach Durchlaufung einer gleich großen Spannungsdifferenz eine gleich große Ablenkung, wenn nur ihre Ladung gleich groß ist und sie mit dieser eine gleich lange Strecke in dem elektrischen Felde zurücklegen. Aus diesem Grunde ergibt sich die elektrische Ablenkung der Kanalstrahlen unter gleichen Umständen ebenso groß wie diejenige der Kathodenstrahlen. Zu ihrer Demonstration kann folgender Versuch dienen. Man läßt in den dunklen Kathodenraum einen Metallstift tauchen. Dieser wirft dann in die erste Kathodenschicht auf die Kathode einen Schatten, indem er einen Teil der

---

[1] E. RUTHERFORD, Ph. Z. **4.** 235. 1902. H. BECQUEREL, C. R. **136.** 199. 431. 1903. TH. DES COUDRES, Ph. Z. **4.** 483. 1903. — [2] W. WIEN, W. A. **65.** 445. 1898; A. Ph. **8.** 257. 1902. A. WEHNELT, W. A. **67.** 421. 1899. E. GOLDSTEIN, V. D. Ph. G. **4.** 67. 1902.

Kanalstrahlen (positive Ionen) abschirmt; lädt man den Stift negativ, so verengert sich der Schattenraum, weil nunmehr seitlich verlaufende positive Ionenstrahlen nach dem negativen Stift hin abgelenkt werden.

Behufs quantitativer Untersuchung läßt man ein Bündel Kanalstrahlen durch eine zentrale Durchbohrung der Kathode aus dem Stromgebiete in das Gas hinter die Kathode austreten und hier zwischen zwei entgegengesetzt geladenen parallelen Platten verlaufen. Wie dann an der Fluoreszenz zu ersehen ist, die sie im Gase und auf dem Glase hervorbringen, werden sie immer nach der negativ geladenen Platte zu abgelenkt. Auch die elektrische Ablenkung der Kanalstrahlen ist ungleichmäßig, der von ihnen am Glase hervorgebrachte Fluoreszenzfleck wird in einem stark transversalen Felde zu einem Streifen auseinandergezogen; die sehr wenig abgelenkten Strahlen bringen in Luft am Glase eine mehr bräunliche, die stark abgelenkten Strahlen eine mehr grünliche Fluoreszenz hervor. Die ungleichmäßige Ablenkung kann ihren Grund nicht darin haben, daß in einem Kanalstrahlenbündel Strahlen enthalten sind, welche verschieden große Spannungsdifferenzen frei durchlaufen haben; die am stärksten abgelenkten Strahlen besitzen nämlich die Geschwindigkeit, welche positive Ionen nach Durchlaufung des ganzen Kathodenfalls annehmen, und eine größere Spannungsdifferenz können die schwächer abgelenkten Strahlen nicht durchlaufen haben.

Läßt man Kanalstrahlen hinter der sie erzeugenden Kathode in ein elektrisches Feld treten, dessen Richtung parallel der ihrigen ist, so erfahren sie wie die Kathodenstrahlen eine Geschwindigkeitsänderung; bewegen sie sich dabei von Stellen höherer zu Stellen niedrigerer Spannung, so nimmt ihre kinetische Energie zu und die von ihnen erregte Glasfluoreszenz wird intensiver.

Wie die Kathodenstrahlen, so verlaufen auch die Kanalstrahlen, solange sie sich innerhalb des Glimmstromes vor der Kathode befinden, in einem elektrischen Felde und erfahren darum hier Ablenkung, wenn in einem Punkte ihre Anfangsgeschwindigkeit eine andere Richtung als das Feld hat. Der Verlauf ihrer Bahn ist ebenfalls eine Funktion der örtlichen Anfangsgeschwindigkeit und örtlichen Kraft. Sowie sie einmal außerhalb des starken elektrischen Feldes vor der Kathode, nämlich in einem Kathodenkanal oder hinter der Kathode sich befinden, verlaufen sie geradlinig, die Richtung beibehaltend, mit der sie aus dem elektrischen Felde traten. In der Nähe der negativen Glimmschicht setzen sie sich in der Richtung der Kraftlinien in Bewegung und behalten sie auf eine kleine Strecke im Dunkelraume bei, gewinnen aber gleichzeitig eine große Geschwindigkeit; biegen daher die Kraftlinien von ihrer Anfangsrichtung ab, so vermögen sie ihnen nicht mehr genau zu folgen und das um so mehr, je näher sie der Kathode kommen. Krümmen sich hier die Kraftlinien plötzlich scharf nach Kanten der Kathodenoberfläche an einer Vertiefung ab, um hier zu endigen, so tun dies nicht ebenfalls die Kanalstrahlen, sondern schießen in die Vertiefung (Kanal) hinein (§ 63).

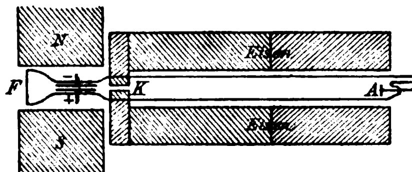
Nach dem Vorstehenden ist klar, daß der Verlauf der Kanalstrahlen hinter der Kathode unabhängig ist von der Form der Rückfläche der Kathode, wohl aber abhängig von der Form der Vorderfläche und der Lage der negativen Glimmschicht. Sie nehmen in ihrem Verlaufe hinter der Kathode den Verlauf der elektrischen Kraftlinien vor der Kathode an. Besitzt diese mehrere enge Kanäle, so tritt aus jedem ein dünnes Kanalstrahlenbündel aus; diese Bündel konvergieren gegeneinander, wenn die Vorderfläche der Kathode konvex ist; sie divergieren im Falle der Konkavität. Da eine jede Vertiefung in der Vorderfläche Konkavität bedeutet, so besitzen auch die einzelnen aus einem Kanale tretenden Bündel schwache Divergenz. Die Kanalstrahlen können sich auch gegenseitig durchkreuzen; dies geschieht im Falle der Divergenz gewöhnlich bereits innerhalb des Kanals. Der Verlauf der Kanalstrahlen an Kathoden, die so gestaltet und gelagert sind, daß nach allen Seiten aus ihren Öffnungen oder

Zwischenräumen Kraftlinien treten, läßt sich in ähnlicher Weise erklären, wie es in dem oben betrachteten einfacheren Falle geschehen ist.

Die Ablenkung der positiven Becquerelstrahlen durch elektrische Kraft[1] läßt sich in folgender Weise dartun. Man läßt sie von einem stark aktiven Radiumpräparat durch einen Spalt treten, hierauf zwischen zwei Kondensatorplatten hindurch nach einer photographischen Platte laufen. Der Eindruck auf dieser ist nach der negativen Platte zu abgelenkt, wenn zwischen den zwei Platten beim Durchgang der stark absorbierbaren Strahlen ein mäßig starkes Feld vorhanden war.

§ 160. **Verhältnis von Ladung zur Masse.**[2] — Zur Bestimmung des Verhältnisses ε/μ lassen sich auf die Kanalstrahlen dieselben Methoden anwenden wie auf die Kathodenstrahlen. Bis jetzt wurde es (W. Wien) bestimmt erstens aus der magnetischen und elektrischen Ablenkung in aufeinanderfolgenden Beobachtungen, zweitens aus der magnetischen Ablenkung und der Elektrodenspannung (Kathodenfall), drittens aus der magnetischen und elektrischen Ablenkung in gleichzeitiger Messung (Methode der parallelen Felder). Die Resultate der letzten Bestimmung sind die genauesten; sie seien darum hier mitgeteilt.

Figur 225 (nach W. Wien) stellt die Versuchsanordnung dar. A ist die Anode, K die durchbohrte zylindrische Eisenkathode; die Fortsetzung des Kathodenkanals läuft zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Platten durch nach der fluoreszenzfähigen Glaswand F; auf dem ganzen Wege von der Rückseite von K bis F laufen die Kanalstrahlen in einem transversalen Magnetfelde; dies ist annähernd von konstanter Stärke von der Kanalöffnung bis F. Es sei v_0 die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, mit der sie aus dem Kanal treten; x_e ihr Weg im elektrischen, x_m im magnetischen Felde, b außerhalb des elektrischen Feldes, H die mittlere magnetische Feldstärke, l die Länge der entgegengesetzt geladenen Platten, V ihre Spannungsdifferenz. Es gelten dann für die elektrische y_e und für die magnetische Ablenkung folgende Gleichungen (vgl. oben).



Figur 225.

$$y_e = \frac{V}{l} \cdot \frac{x_e^2 + 2\,b\,x_e}{2\,v_0^2} \cdot \frac{\varepsilon}{\mu} \quad ,$$

$$y_m = \frac{x_m^2 \cdot H}{2\,v_0} \cdot \frac{\varepsilon}{\mu} \quad .$$

Im elektrischen und magnetischen Felde von der Stärke Null erzeugt das aus dem Kathodenkanal kommende Strahlenbündel auf der Wand F einen Fluoreszenzfleck; sind die Felder beide wirksam, so wird der Fleck in einen angenähert geradlinigen Fluoreszenzstreifen auseinandergezogen, gemäß der bereits erwähnten ungleichmäßigen elektrischen und magnetischen Ablenkung.

Aus dem Werte von y_e und y_m für das am stärksten abgelenkte Ende des Fluoreszenzstreifens und den Werten der Versuchsbedingungen ergab sich für ε/μ in Wasserstoff $7{,}5 \cdot 10^3$, in Sauerstoff $9{,}8 \cdot 10^3$ und $7{,}5 \cdot 10^3$, in Luft $3{,}6 \cdot 10^3$ in elektromagnetischen Einheiten. Hieraus ist zu schließen, daß die am stärksten ablenkbaren Kanalstrahlen Atomionen sind.

Als W. Wien seine Versuche mit Sauerstoff wiederholte und wirksame Mittel zur Beseitigung der letzten Spuren von Wasserdampf anwandte, fand er in der

[1] E. Rutherford, Ph. Z. **4.** 235. 1902. Th. des Coudres, ibid. **4.** 483. 1903. —
[2] W. Wien, W. A. **65.** 445. 1898; A. Ph. **5.** 421. 1901; **8.** 257. 1902; **9.** 660. 1902; **13.** 669. 1903. J. Stark, Ph. Z. **4.** 583. 1903.

Tat bei einer Sauerstofffüllung als größten Wert von ε/μ $0,47 \cdot 10^3$, bei einer anderen $0,75 \cdot 10^3$, für reinen Wasserstoff ergab sich $\varepsilon/\mu = 9,53 \cdot 10^3$.

Die Tatsache, daß eine ungleichmäßige Ablenkung stattfindet, läßt sich nicht daraus erklären, daß das Verhältnis ε/μ bei den Kanalstrahlen einen kontinuierlichen variablen Wert hat. Denn es ist nicht anzunehmen, daß die sonst in allen Fällen konstante Ionenladung ε hier variiert; auch reicht eine Veränderlichkeit von μ nicht zur Erklärung einer Variation von ε/μ aus; die ungleichmäßige Ablenkung tritt nämlich auch in dem rein elektrischen Felde auf und hier ist sie doch unabhängig von μ. Die Erklärung jener Tatsache dürfte durch folgende Überlegung gegeben werden.

Ein Kanalstrahlteilchen kann auf seiner Bahn durch das ionisierte Gas ein negatives Elektronion an sich nehmen und sich dadurch in ein neutrales Molekül verwandeln, ohne merklich an Geschwindigkeit und kinetischer Energie einzubüßen. Da nämlich die Masse des negativen Elektrons nur ungefähr ein Tausendstel der Masse eines chemischen Atoms beträgt, so kann dieses jenem seine eigene Geschwindigkeit erteilen und es mit sich fortführen, ohne daß seine kinetische Energie um mehr als $1^0/_{00}$ kleiner wird. Molisiert sich in der angegebenen Weise ein Kanalstrahlteilchen, so entsteht dadurch ein neutraler Molekülstrahl von nahezu gleicher Masse und gleicher kinetischer Energie und gleicher Fortpflanzungsrichtung. Solange dann die Molisierung nicht stattgefunden hat, wird der Kanalstrahl elektrisch und magnetisch abgelenkt, entsprechend den Strecken x_e und x_m; sowie er sich jedoch in einen neutralen Molekülstrahl verwandelt hat, hört die Ablenkung auf, dieser bewegt sich in der Richtung der letzten Tangente der von dem geladenen Kanalstrahl beschriebenen Kurve weiter und trifft auf der Glaswand mit einer kleineren Ablenkung ein, als die am stärksten abgelenkten nicht neutralisierten Strahlen zeigen. Indem x_e und x_m bis zur Neutralisierung für verschiedene Kanalstrahlen verschieden groß sind, ergibt sich eine kontinuierliche Reihe verschieden stark abgelenkter Kanal- bezw. Molekülstrahlen. Derartige Molekülstrahlen können übrigens auch dadurch entstehen, daß Kanalstrahlteilchen in der Richtung ihrer Bewegung durch Stoß ihre kinetische Energie an neutrale Moleküle abgeben. Das Strahlenbündel, das aus einem Kathodenkanal rückwärts austritt, haben wir demnach als ein Gemisch von positiven Kanal- und negativen Molekülstrahlen zu betrachten.

Die vorstehende Erklärung kann indes nur zum Teil richtig sein. Läßt man nämlich die von dem gleichen Magnetfelde verschieden stark abgelenkten Teile eines Kanalstrahlenbündels in verschiedene Auffänger fallen und bestimmt mit diesen die von ihnen mitgeführte elektrische Ladung, so erhält man auch für die sehr wenig abgelenkten Strahlen noch eine beträchtliche positive Ladung, obwohl sie nach der obigen Erklärung neutral sein müßten. W. Wien nimmt darum an, daß die kleinen Werte von ε/μ in einem Kanalstrahlenbündel großen Molekülkomplexen (Molionen § 114) zuzuschreiben sind.

§ 161. **Verhältnis von Ladung zur Masse bei den positiven Becquerelstrahlen.**[1] — Die positiven Becquerelstrahlen werden durch magnetische Ablenkung im Vakuum nicht in ein Spektrum auseinandergezogen wie die im Glimmstrome erzeugten Kanalstrahlen. Hieraus ist zu schließen, daß nahezu alle ihre Teilchen die gleiche Geschwindigkeit besitzen. Aus diesem Grunde ist es bei ihnen nicht notwendig, zur Bestimmung von ε/μ sie gleichzeitig der magnetischen und elektrischen Ablenkung zu unterwerfen; man kann vielmehr die magnetische und elektrische Ablenkung zeitlich hintereinander vornehmen. In einer angenäherten Bestimmung der Geschwindigkeit v und des Verhältnisses ε/μ der positiven Strahlen des Radiums fand Rutherford $v = 2,5 \cdot 10^9$ cm·sec^{-1},

[1] E. Rutherford, Ph. Z. **4.** 235. 1902. Th. des Coudres, ibid. **4.** 483. 1903. H. Becquerel, C. R. **136.** 1517. 1903.

$\varepsilon/\mu = 6 \cdot 10^3$ in elekromagnetischem Maße. DES COUDRES fand nach der exakteren Methode, die magnetische und elektrische Ablenkung photographisch im Vakuum zu bestimmen, $v = 1{,}65 \cdot 10^9$ cm·sec^{-1}, $\varepsilon/\mu = 6{,}4 \cdot 10^3$.

Berechnet man auf Grund der letzten von DES COUDRES gefundenen Zahl das Atomgewicht des positiven Strahlteilchens, bezogen auf das Wasserstoffatomion ($\varepsilon/\mu = 9{,}6 \cdot 10^3$), so findet man hierfür 1,5. Das Atomgewicht des Radiumatoms selbst ist 225. Berechnet man die Spannungsdifferenz ΔV, welche ein positives Teilchen von dem Verhältnis

$$\frac{\varepsilon}{\mu} = 6{,}4 \cdot 10^3$$

frei durchlaufen muß, um die Geschwindigkeit $v = 1{,}65 \cdot 10^9$ cm·sec^{-1} zu erlangen, so erhält man aus der Formel

$$\Delta V = \frac{1}{2} \frac{v^2 \cdot \mu}{10^8 \cdot \varepsilon}$$

für ΔV $2{,}12 \cdot 10^6$ Volt. Für die schnellsten ausgesandten negativen Strahlen

$$\left(v = 2{,}83 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \quad , \qquad \frac{\varepsilon}{\mu} = 0{,}63 \cdot 10^7\right)$$

berechnet sich als untere Grenze für ΔV der Wert $6{,}36 \cdot 10^5$ Volt.

Lenkt man die positiven Becquerelstrahlen im Vakuum durch ein Magnetfeld ab, so erhält man keine Dispersion derselben im photographischen Ablenkungsbild, selbst wenn die Strahlen einen Weg von 8 cm zurücklegen. Der Krümmungsradius r der Strahlenbahn ist unabhängig von diesem Wege (DES COUDRES). Lenkt man sie dagegen im gaserfüllten Raume ab, so ergibt sich r um so größer, je länger der Weg der positiven Strahlen im Gase ist. Daraus folgt wieder eine scheinbare oder wirkliche Abnahme des Verhältnisses ε/μ.

§ 162. **Zerstreuung der Kanalstrahlen.**[1] — Pflanzen sich Kanalstrahlen durch ein Gas fort, so treffen sie nach kürzerer oder längerer Zeit auf neutrale Gasmoleküle, werden aus ihrer Bewegungsrichtung seitlich heraus oder nach rückwärts geworfen und geben dabei kinetische Energie ab. Diese Zerstreuung der Kanalstrahlen in einem Gase hat Erwärmung und Leuchten der Gasteilchen zur Folge und eben dadurch verzeichnet ein Kanalstrahlenbündel seinen Weg im Gase.

Treffen Kanalstrahlen auf einen festen Körper, so werden sie unter Verlust von kinetischer Energie reflektiert; an der Reflexionsstelle nimmt der Körper eine so hohe Temperatur unter dem Stoß der Kanalstrahlen an, daß er einige Dampfmoleküle auszusenden vermag (vgl. unten „Zerstäubung"). Die Reflexion von Kanalstrahlen findet vor allem an der Vorderfläche der Kathode statt, da, wo die heranschießenden schnellen positiven Ionen (Kanalstrahlen) nicht in Kanäle der Kathode treten, sondern auf das Metall auftreffen. In das Metall selbst vermögen die Kanalstrahlen wegen ihrer großen Masse nicht zu treten, wie es die Kathodenstrahlen tun.

Es ist wahrscheinlich, daß Hand in Hand mit der Zerstreuung und Reflexion der positiven Strahlen die Bildung von schnellen neutralen Molekülstrahlen geht, sei es, daß sich Kanalstrahlen durch Anlagerung negativer Elektronen neutralisieren, sei es, daß sie durch Stoß ihre kinetische Energie an neutrale Moleküle abgeben. Durch diese Beimischung von Molekülstrahlen wird es schwierig, den Verlauf der Zerstreuung und Reflexion der Kanalstrahlen zu verfolgen; dank ihrer großen kinetischen Energie bringen nämlich jene wahrscheinlich ähnliche Wirkungen wie diese hervor.

---

[1] P. EWERS, W. A. **69.** 167. 1899. E. GOLDSTEIN, V. D. Ph. G. **4.** 239. 1902.

Die Zerstreuung der Kanalstrahlen in einem Gase nimmt zu mit dessen Druck; je kleiner dieser ist, auf eine desto längere Strecke kann sich ein Kanalstrahlenbündel ausbreiten. Bringt man hinter einer durchbohrten zur Erde abgeleiteten Kathode ein Metallblech zum Auffangen der positiven Ladung der Kanalstrahlen an, so erhält man bei höherem Druck keine Ladung, da infolge der Zerstreuung im Gase noch keine Kanalstrahlen das Blech erreichen können. Es tritt dies erst von einem bestimmten niedrigen Drucke ab ein und zwar in Wasserstoff früher als in Stickstoff, hier früher als in Kohlendioxyd; in Wasserstoff nehmen unter sonst gleichen Umständen Kanalstrahlenbündel die größte Länge an.

Auf die Bildung von langsamen diffusen Kanal- und Molekülstrahlen dürfte sich folgende Beobachtung zurückführen lassen. Tritt aus einer zentral durchbohrten Kathode ein Kanalstrahlenbündel hervor, so bringt dieses in seiner Achse in Luft bläuliches Leuchten hervor; der zentrale Kegel von kleiner Öffnung ist umgeben von einem Strahlenkegel (Nebelstrahlen) von großer Öffnung. Diese Nebelstrahlen bringen mattes Leuchten hervor und entwerfen von festen Körpern, die in sie tauchen, Schattenräume. Mit den zentralen Kanal- und den Nebelstrahlen mischen sich diffuse Strahlen, welche in Luft goldgelbes Leuchten hervorbringen. Indem diese diffusen Strahlen die zentralen Kanalstrahlen umhüllen und das von ihnen erregte Licht intensiver ist als dasjenige der letzteren, entsteht der Eindruck, daß die zentralen Kanalstrahlen das goldgelbe Leuchten hervorbringen.

FÜNFTER TEIL.

Kräfte auf die Ionen.

I. Elektrische Kraft.

§ 163. **Allgemeines über die Kräfte auf die Ionen, Spannungsabfall und innere elektromotorische Kraft.** — Wie auf neutrale Teilchen wirken auch auf die Ionen Kräfte. Es ist bereits an mehreren Stellen von Kräften auf Ionen die Rede gewesen, so ist die Wirkung der elektrischen Kraft (des Spannungsgefälles) betrachtet worden, insofern sie die Ionen im elektrischen Strome bewegt; ferner wurde die Bewegung eines negativen Elektronions (Kathodenstrahles) in einem elektrischen und einem magnetischen Kraftfelde untersucht; zur Erklärung der Zerstreuung der Kathodenstrahlen wurde angenommen, daß zwischen einem negativen Elektron und einem Massenteilchen eine Kraft wirke; und gleich am Eingang des Artikels wurde zur Erklärung der Bildung von Molionen allgemein eine Kraft zwischen den Ionen und neutralen Molekülen angenommen. In diesem Teile sollen die übrigen elektrischen Erscheinungen in Gasen behandelt werden, welche von der Wirkung einer Kraft auf die Ionen hervorgerufen werden.

Die elektrische Kraft ist für positive und negative Ionen gleich groß; bezogen auf die Einheit der Ladung ist sie gleich dem negativ gesetzten Spannungsgefälle dV/dx; zudem treibt sie die positiven Ionen entgegengesetzt zu den negativen an. Dies ist nicht bei allen Kräften auf Ionen der Fall. Es sei die Kraft auf die Einheit der Ladung des positiven Ions X_p, diejenige auf das negative X_n; X_p setzen wir positiv, wenn sie die Richtung des Stromes der positiven Ionen hat, X_n setzen wir positiv, wenn sie die negativen Ionen in entgegen-

gesetzter Richtung zu den positiven antreibt. Ausgehend von dem OHMschen Differentialgesetz

$$I_g = \varepsilon \cdot (n_p \cdot v_p \cdot X_p + n_n \cdot v_n \cdot X_n) = \varepsilon \cdot (n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n) \cdot X$$

definieren wir als elektrische Triebkraft die Größe

$$X = \frac{1}{n_p \cdot v_p + n_n \cdot v_n} (n_p \cdot v_p \cdot X_p + n_n \cdot v_n \cdot X_n) \quad ,$$

als elektromotorische Kraft

$$\int_{x_1}^{x_2} X \cdot dx \quad .$$

Jede Kraft auf die Ionen, welche einen elektrischen Strom hervorzubringen vermag und nicht identisch mit dem elektrischen Spannungsgefälle ist, heißen wir innere elektrische Triebkraft e_i und ihr Integral

$$\int_{x_1}^{x_2} e_i \cdot dx$$

innere elektromotorische Kraft E_i.

Im stationären Strome fällt längs des Kreises die elektrische Spannung ab. Es möge das OHMsche Gesetz gelten und in einem Querschnitt eine innere elektrische Triebkraft e_i oder in dem Leiterstück $(x_2 - x_1)$ die innere elektromotorische Kraft E_i auftreten. Das Spannungsgefälle in dem Querschnitt (Größe Eins) ist dann nach dem OHMschen Differentialgesetz

$$\frac{dV}{dx} = - \frac{I_g}{\lambda} + e_i \quad ;$$

die auf dem Leiterstück $(x_2 - x_1)$ liegende Spannungsdifferenz ist nach dem Integralgesetz

$$V_2 - V_1 = I \cdot R - E_i$$

(vgl. § 106).

Treten in einem Querschnitt oder einem Leiterstück innere Kräfte auf, so darf man nach den vorstehenden Gleichungen die Leitfähigkeit und den Widerstand nicht aus dem Spannungsgefälle bezw. der Spannungsdifferenz und aus der Stromstärke berechnen, man hat vielmehr die von der elektrischen Kraft verschiedene innere Kraft zu berücksichtigen. Umgekehrt kann man eine innere elektromotorische Kraft berechnen, sowie man den Spannungsabfall, die Stromstärke und den OHMschen Widerstand des Leiterstückes kennt; es gilt nämlich

$$E_i = I_g \cdot R - (V_2 - V_1) \quad .$$

§ 164. **Quinckesche Rotation.**[1] — Wie QUINCKE gezeigt hat, gerät ein drehbar angeordneter, schlecht leitender Körper in Rotation, wenn er von einem Medium von etwas größerer Leitfähigkeit umgeben ist. Diese Erscheinung zeigt sich auch in schwach ionisierten Gasen. Bringt man beispielsweise eine Hartgummikugel, die mittels eines Achathütchens in ihrem Mittelpunkt auf einer Stahlspitze drehbar sitzt, zwischen zwei Metallplatten, stellt zwischen diesen ein starkes elektrisches Feld her und ionisiert das Gas zwischen ihnen durch Röntgenstrahlen, so gerät die Kugel in Rotation.

---

[1] E. GOSSART u. CH. CHEVALIER, C. R. **122.** 316. 1896. J. R. RYDBERG, ibid. **122.** 715. 1896. A. FONTANA u. A. UMANI, ibid. **122.** 840. 1896. N. MYSCHKIN, F. 1899; II. 790. † A. HEYDWEILLER, W. A. **69.** 531. 1899. L. GRAETZ, A. Ph. **1.** 648. 1900.

§ 165. **Wandladungen und ponderomotorische Wirkungen durch Kathodenstrahlen.**[1] — Die Kathodenstrahlen führen einem von ihnen getroffenen Körper negative Ladung zu. Wird diese nicht abgeleitet, so entsteht eine negative Wandladung. Die Ableitung kann entweder von außen durch leitende Verbindung mit der Erde erfolgen oder von innen durch das ionisierte durchstrahlte Gas, welches an die getroffene Wand grenzt. Ist der bestrahlte Körper ein sehr schlechter Leiter, z. B. Glas, so ist die äußere Ableitung unmöglich. Die innere Ableitung durch das Gas ist um so besser, je stärker dieses ionisiert wird. So leitet der dunkle Kathodenraum sehr schlecht, die negative Glimmschicht sehr gut ab.

Die von den Kathodenstrahlen hervorgebrachten Wandladungen kann man dadurch sichtbar machen, daß man die Stromröhre an den von Kathodenstrahlen getroffenen Stellen mit Schwefel-Mennigepulver in der bekannten Weise bestäubt.

Die durch die Kathodenstrahlen hervorgebrachten Wandladungen beeinflussen einmal den Verlauf der elektrischen Strömung, zweitens bringen sie mancherlei ponderomotorische Wirkungen hervor. Über den Einfluß auf die elektrische Strömung sei folgendes mitgeteilt. Haben einmal Kathodenstrahlen einer nicht abgeleiteten Wand negative Ladung und Spannung erteilt, so erfahren die nachfolgenden Strahlen durch das Feld der Wandladung eine Geschwindigkeitsänderung, sie werden verzögert oder abgelenkt. So entstehen an der Kathode starke Wandladungen, wenn einmal ein Teil des wenig ionisierten, schlecht leitenden Dunkelraumes die gegenüberliegende Glaswand erreicht hat; es nimmt dann die Leuchtintensität der negativ geladenen Wandstelle treffenden Kathodenstrahlen fast bis zu Null ab. Die von dem Dunkelraume berührten Wandstellen fluoreszieren aus diesem Grunde schwach; die von der negativen Glimmschicht berührten Stellen fluoreszieren dagegen unter dem Stoß der auftreffenden Kathodenstrahlen viel stärker.

Zwischen einer durch Kathodenstrahlen negativ geladenen Wand und der Kathode findet elektrische Abstoßung statt. Ist die Kathode beweglich, so wird sie von der ihr zunächst liegenden Wandladung zurückgestoßen. Ist hierbei die Strömung intermittierend, so gerät die Kathode in Schwingungen in gleichem Tempo mit den Pulsationen des Glimmstromes. Auf Grund dieser mechanischen Schwingungen sendet eine locker befestigte Kathode unter Umständen einen Ton aus. Die bekannten ponderomotorischen Wirkungen in den elektrischen Radiometern erklären sich ebenfalls aus elektrischer Anziehung und Abstoßung infolge von Wandladungen.

In der Nähe der Kathode kann die Glaswand auch eine positive Ladung[2] annehmen. Dies ist der Fall da, wo die Röhrenwand den Kathodendunkelraum begrenzt, beispielsweise wenn die Kathode eine Scheibe ist, die noch an ihrem Rande von der Glaswand umgeben ist.

§ 166. **Wandladungen von Spitzen- und Büschelstrom, elektrische Figuren.**[3] — Von der Entladeelektrode des Spitzen- und Büschelstromes strömen

[1] W. Crookes, Ph. M. (5) **7.** 57. 1879. Ch. R. Cross, Bbl. **5.** 546. 1881. J. Puluj, W. B. **85.** 871. 1882; Strahl. Elektrodenmat. Wien 1883. W. Hittorf, W. A. **21.** 127. 1884. D. A. Goldhammer, Bbl. **9.** 468. 1885. E. Villari, N. C. **11.** 438. 1900. F. Nipher, Ph. M. (5) **42.** 123. 1897. A. Sandrucci, N. C. (4) **6.** 322. 1897; Rend. Linc. **8.** 108. 1899. L. T. Moore, Am. J. Sc. (4) **6.** 21. 1898. †E. Riecke, W. A. **66.** 954. 1898; **69.** 788. 1899; Gött. Nachr. 1899. p. 225. F. Neesen, V. D. Ph. G. **1.** 69. 1899. J. Stark, A. Ph. **1.** 430. 1900. H. Starke, ibid. **3.** 101. 1900. A. Righi, N. C. **4.** 37. 1902. C. A. Skinner, Ph. M. **4.** 500. 1902. — [2] A. Wehnelt, A. Ph. **10.** 542. 1903. — [3] Lichtenbergsche Figur: Lichtenberg, Comment. Gött. **8.** Phys. 168. 1777. P. T. Riess, P. A. **69.** 6. 1846; Reibungsel. **2.** 213. 1853. R. Böttger, P. A. **98.** 170. 1856. E. Reitlinger, W. B. **41.** 358. 1860; **43.** 531. 1861. L. J. Blake, Am. J. Sc. (2) **49.** 289. 1870. †W. v. Bezold, P. A. **140.** 145. 1870; **144.** 341. 528. 1871; W. A. **11.** 787. 1880. E. v. Lommel, P. A. Ergbd. **8.** 506. 1878. E. Mach und

Ionen gleichen Vorzeichens weg; in einigem Abstand von der Elektrode überwiegen die Ionen gleichen Vorzeichens weitaus an Zahl die Ionen entgegengesetzten Vorzeichens; es ist dann hier eine innere Ladung vorhanden. Taucht man darum in den Spitzen- oder Büschelstrom einen nicht abgeleiteten Körper, so nimmt dieser eine Oberflächen- oder Wandladung an, welche das gleiche Vorzeichen hat wie die Entladeelektrode. Die an einem Isolator von einem Spitzen- oder Büschelstrome abgelagerte und durch die elektrische Kraft festgehaltene Schicht von Gasionen kann man auf die bekannte Weise durch Bestäuben mit Schwefel-Mennigepulver sichtbar machen.

Läßt man aus einer feinen Spitze gegen eine ihr genäherte isolierende Wand für kurze Zeit einen positiven oder negativen Spitzenstrom übergehen, so erhält man auf dieser mittels des Schwefel-Mennigepulvers eine kreisförmige Ladungsfigur. Verwendet man statt der Spitze eine geladene kleine Kugel und nähert sie der Wand, bis Selbstentladung gegen diese eintritt, so erhält man einen oder mehrere runde rote Ladungsflecke (negative LICHTENBERGsche Figur), wenn die Kugel negativ war. Es hat nämlich auch in diesem Falle ein kurz dauernder Spitzenstrom, ausgehend von einem oder mehreren Punkten, zwischen Kugel und isolierender Wand sich hergestellt. Ist dagegen die Kugel positiv, so erhält man auf der isolierenden Wand eine sternförmige gelbe, positive Figur, in welcher von der Mitte nach allen Seiten verästelte Strahlen ausgehen (positive LICHTENBERGsche Figur). Diese wird erzeugt durch einen positiven Büschelstrom; die Verästelung von dessen Büscheln bildet sich in der Ladung auf der isolierenden Wand ab. Wie bei negativer Ladung kommt nämlich auch bei positiver zunächst ein Spitzenstrom zustande. Indes ist die Anfangsspannung des positiven Spitzenstromes an der Kugel viel größer als diejenige des negativen. Die Ladung der positiven Kugel wird darum größer als diejenige der negativen, ehe Selbstentladung eintritt. Sowie aber diese erfolgt, verwandelt sich der positive Spitzenstrom rasch in einen Büschelstrom, da an seiner Elektrode eine große Elektrizitätsmenge angehäuft ist. Macht man die Differenz der positiven und negativen Anfangsspannung kleiner, so erhält man auch eine fleckenhafte positive Figur, z. B. mit einer Spitze. Dasselbe erreicht man, wenn man die Kugel statt aus Metall aus Holz macht; dieses ist nämlich ein schlechter Leiter, läßt darum, sowie einmal an einer Stelle der positive Spitzenstrom eingesetzt hat, zu ihr nur langsam Elektrizität nachströmen; der Spitzenstrom kann sich deshalb nicht in den stärkeren Büschelstrom verwandeln.

Läßt man einen Spitzenstrom nach einer Metallplatte gehen, die mit Staubkörnern aus isolierendem Material bedeckt ist, so laden sich diese, soweit sie von Stromlinien getroffen werden, mit Gasionen, die von der Spitze herkommen. Infolge dieser Ladung werden dann die Staubkörner von der leitenden Platte angezogen und festgehalten; bläst man gegen diese, so bleiben sie liegen, soweit sie im Stromquerschnitt sich befanden. Dieser ist in der Regel kreisförmig; man erhält darum eine kreisförmige Staubfigur (KUNDTsche Figur).

§ 167. **Innere Ladungen im Spitzen-, Büschel- und Glimmstrome.**[1] — Im Spitzen- und Büschelstrome besitzt das durchströmte Gasvolumen eine innere

---

D. DOUBRAVA, W. A. **9.** 64. 1880. W. HOLTZ, ibid. **11.** 719. 1880. E. REITLINGER und F. WÄCHTER, ibid. **14.** 594. 1881. E. VILLARI, Mem. Bol. **4.** 121. 1881. K. ANTOLIK, W. A. **15.** 75. 1882; Ztschr. f. Unterricht **5.** 5. 1891. A. RIGHI, Mem. Bol. **3.** 291. 1882; **12.** 192. 209. 1883. O. LEHMANN, W. A. **22.** 343. 1884. H. OVERBECK, F. 1894. II. 546. S. P. THOMPSON, Pr. R. S. **58.** 214. 1895. J. SOMMER, F. 1896. II. 442. P. DE HEEN, C. R. **129.** 717. 1899. O. KNOBLAUCH, A. Ph. **6.** 353. 1901. KUNDTsche Figur: A. KUNDT, P. A. **136.** 612. 1862. TH. KARRAS, ibid. **140.** 160. 1870. H. SCHNEEBELI, Arch. Gen. (2) **46.** 269. 1872. C. W. RÖNTGEN, P. A. **151.** 226. 1874. T. EWALD, J. Ph. **5.** 256. 1876. A. RIGHI, Mem. Bol. (5) **10.** 1903; Ph. Z. **4.** 641. 1903.

[1] El. Wind: BECCARIA, 1771. CUTHBERTSON, 1786. M. FARADAY, Experimentalunters. § 1434. 1440. A. TÖPLER, P. A. **134.** 215. 1868. W. HOLTZ, W. A. **11.** 716. 1880.

Ladung, welche das gleiche Vorzeichen hat wie die Entladeelektrode. Mit den von dieser wegströmenden Ionen wird die ganze neutrale Gasmasse in Bewegung gesetzt; es geht von der Spitze eine Gasströmung, der elektrische Wind, aus. Dieser unterscheidet sich von dem auf mechanischem Wege erzeugten Winde dadurch, daß er eine elektrische Ladung mit sich führt, von der in seinem Inneren sitzenden elektrischen Kraft fortwährend angetrieben wird und darum angenähert den elektrischen Kraftlinien folgt. Aus diesem Grunde kann er nicht wie ein mechanischer Wind von einem anderen mechanischen Winde abgelenkt werden.

Da die im Spitzen- oder Büschelstrome vorhandene innere elektrische Ladung gleiches Vorzeichen wie die Entladeelektrode hat, so tritt zwischen dieser und jener durch das nicht ionisierte Gas hindurch Abstoßung ein. Ist darum die Entladeelektrode beweglich, so weicht sie vor der von ihr fortströmenden Ladung zurück. Hierauf beruht die Wirkung des bekannten elektrischen Flugrades.

Auch im Glimmstrome treten innere Ladungen auf, so in den positiven Schichten, vor allem aber erhält die negative Glimmschicht von den in sie eindringenden Kathodenstrahlen negative Ladung zugeführt. Deren Auftreten gibt sich in hochfrequentem Wechselstrome dadurch kund, daß die Elektrodenspannung bei abnehmenden Gasdrucke und großer Elektrodenoberfläche dann wieder zu steigen beginnt, wenn das negative Glimmlicht bis zur Mitte des Elektrodenabstandes reicht; macht man hierbei die eine Elektrode beweglich, so wird sie von der beim Polwechsel zurückbleibenden inneren Ladung der negativen Glimmschicht zurückgestoßen, sowie diese bis über die Mitte des Elektrodenabstandes vorgedrungen ist.

Berechnet man aus der räumlichen Variation des Spannungsgefälles die freie Ladung im dunklen Kathodenraume des Glimmstromes, so ergibt sich (Wehnelt), daß die elektrische Dichte nicht überall dasselbe Vorzeichen hat; unmittelbar an der Kathode und nahe der Grenze des dunklen Kathodenraumes befindet sich meist freie positive Elektrizität; dazwischen ist eine negative Ladung.

§ 168. **Innere Ladungen in sekundär ionisierten Gasen.** — Wie oben § 131 auseinandergesetzt wurde, bilden sich in einem durchströmten Gase unmittelbar an den Elektroden Ladungsschichten; von der elektrischen Kraft werden diese in Bewegung nach den Elektroden zu gesetzt und nehmen die neutralen Gasmoleküle mit sich. Diese Gasströmung an den Elektroden läßt sich durch suspendierten Staub, so durch Salmiakstrahlen, die parallel zu den Elektroden niederfließen, sichtbar machen.[1]

Hat man ein negativ geladenes Radiometer in freier Luft und bestrahlt die metallischen Seiten seiner Flügel mit ultraviolettem Licht, so gerät es in Rotation. Unmittelbar in der Nähe des Flügels nimmt nämlich die Luft infolge der lichtelektrischen Zerstreuung eine innere negative Ladung an. Zwischen dieser und dem Radiometerflügel findet dann wie beim elektrischen Flugrad Abstoßung statt.[2]

Wie weiter unten dargelegt wird, entwickeln die Flammen, auch wenn sie keinem äußeren elektrischen Felde ausgesetzt sind, innere Ladungen. In einem elektrischen Felde treten aus diesem Grunde ponderomotorische Wirkungen an

E. Fodor, 1884. F. v. Obermayer u. M. v. Pichler, W. B. **93.** 408. 1886. N. Piltchikoff, C. R. **118.** 631. 1894. Sv. Arrhenius, W. A. **63.** 303. 1897. E. H. Cook, Ph. M. **47.** 40. 1899. A. P. Chattock, Ph. M. (5) **48.** 40. 1899. A. P. Chattock, Ch. V. Walker u. E. H. Dixon, Ph. M. (6) **1.** 79. 1901. A. Righi, Mem. Bol. **10.** 1903; Ph. Z. **4.** 641. 1903. G. Aeckerlein, A. Ph. **12.** 549. 1903. Flugrad: Hamilton, Ph. Tr. **51.** 905. 1760. Kinnerley, ibid. **51.** 86. 1762. August, P. A. **81.** 315. 1850. P. T. Riess, ibid. **89.** 164. 1853. H. Tomlinson, Ph. M. (4) **27.** 209. 1864. F. Melde, Ztschr. f. Instrumentenk. **1.** 76. 1881. D. Kaempfer, W. A. **20.** 601. 1883. E. Bichat, F. 1886. II. 530. H. J. Oosting, Ztschr. f. phys. u. chem. Unterr. **9.** 84. 1896. Glimmstrom: H. Ebert, W. A. **69.** 372. 1899. A. Wehnelt, A. Ph. **10.** 569. 1903.

[1] J. Zeleny, Ph. R. **8.** 161. 1899. C. Chévenau, Ecl. El. **20.** 401. 1899. —
[2] E. Bichat, C. R. **107.** 557. 1888. A. Righi, ibid. **107.** 559. 1888.

Flammen auf. Die Teile der Flamme, welche eine negative Eigenladung besitzen, werden in der Richtung zunehmender Spannung geblasen, diejenigen mit positiver Ladung in entgegengesetzter Richtung. Dazu können noch innere Ladungen und entsprechende ponderomotorische Wirkungen infolge der Konzentrationsänderung durch die elektrische Strömung treten. Bei sehr starkem elektrischen Felde tritt dazu noch der elektrische Wind von Spitzen- oder Büschelströmen.[1]

Erwähnt sei noch die Fortführung der Rußteilchen in einer leuchtenden Kohlenwasserstoffflamme nach den Elektroden. Läßt man eine positive und eine negative Drahtelektrode in die Flamme tauchen, so setzen sich an beiden Rußteilchen ab, indes bedeutend mehr an dem positiven als an dem negativen Drahte. Die glühenden Rußteilchen besitzen nämlich eine schwache negative Ladung (vgl. § 39) und werden darum von dem inhomogenen elektrischen Felde nach dem positiven Drahte getrieben.

II. Kontaktkraft.

§ 169. **Ionenadsorption.**[2] — Ein Gas werde an dem einen Ende einer Röhre ionisiert und dann durch die Röhre hindurch nach dem anderen Ende gegen einen mit einem Elektrometer verbundenen geladenen Leiter geblasen. Dieser verliert dann seine Ladung. Er verliert sie dagegen nur sehr langsam, das gegen ihn strömende Gas enthält also nur sehr wenig Ionen, wenn man es auf seinem Wege von der Ionisierungspartie zum Leiter durch einen Stopfen aus Glaswolle treten läßt. Beim Durchgange durch die engen Kanäle im Wollstopfen gibt also das Gas seine Ionen an die Oberfläche der Glasfäden ab. Diesen Vorgang heißen wir Ionenadsorption.

Die Ionenadsorption kommt in folgender Weise zustande. Kommt ein positives oder negatives Ion in die Nähe einer ungeladenen festen oder flüssigen Oberfläche, so entsteht zwischen der Grenzfläche und dem Ion eine Anziehung; diese treibt das Ion gegen die Oberfläche hin und hält es an ihr fest. Über die Natur jener Kraft zwischen einem Ion und einer festen und flüssigen Grenzfläche gegen ein Gas wissen wir nichts bestimmtes. Da sie sich in der Grenzfläche zweier Medien geltend macht, so sei sie Kontaktkraft genannt.

Enthält ein Gas in der Nähe der Oberfläche eines festen oder flüssigen Körpers positive und negative Ionen, so erstreckt sich die Adsorption sowohl auf diese wie auf jene. Beim Zusammentreffen auf der Oberfläche vereinigen sich die positiven und die negativen Ionen zu neutralen Molekülen; diese können dann von der adsorbierenden Oberfläche wieder wegdiffundieren. Indem diese gleichviele positive und negative Ionen adsorbiert, bleibt sie ungeladen.

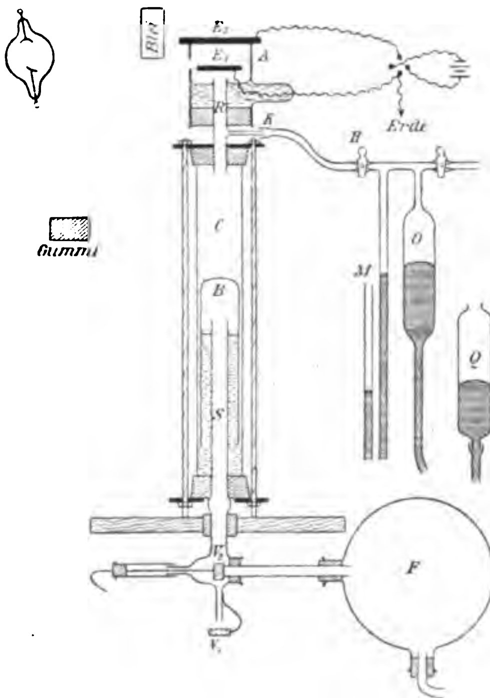
Enthält jedoch ein Gas mehr Ionen von dem einen Vorzeichen als von dem anderen, so nimmt die adsorbierende Oberfläche ein Ladung von demselben Vorzeichen wie das Gas an. Infolge dieser Ladung tritt dann elektrische Abstoßung ein zwischen der adsorbierten Ladung und den Ionen gleichen Vorzeichens im Gase. Diese werden in geringerem Maße oder gar nicht mehr adsorbiert. Bläst

[1] V. Neyreneuf, C. R. **76.** 1000. 1351. 1873; **78.** 950. 1875; A. Ch. Ph. (5) **2.** 473. 1874; **8.** 511. 1876. H. Herwig, W. A. **1.** 516. 1877. W. Holtz, Carls Rep. **17.** 69. 1881. Ritter, Gilb. Ann. **9.** 337. 1801. — [2] C. W. Röntgen, W. A. **64.** 1. 1898. F. Braun, Z. Ph. Ch. **13.** 155. 1894; W. A. **59.** 688. 1896. J. J. Thomson u. E. Rutherford, Ph. M. (5) **42.** 392. 1896. E. Rutherford, ibid. (5) **43.** 241. 1897; **44.** 429. 1897; Ph. R. **13.** 330. 1901. John S. Townsend, Ph. M. (5) **45.** 125. 1898; Ph. Tr. **193.** 147. 1900. J. Zeleny, Ph. M. (5) **46.** 137. 1898. R. B. Owens, ibid. **48.** 376. 1899. J. Elster u. H. Geitel, Ph. Z. **2.** 560. 1901. E. Villari, ibid. **2.** 178. 1900; Ph. M. (6) **1.** 535. 1901. C. Barus, Ph. M. (6) **2.** 40. 1901. A. Schmauss, A. Ph. **9.** 224. 1902. F. Harms, Ph. Z. **4.** 111. 1902. J. Elster u. H. Geitel, Ph. Z. **4.** 457. 1903. E. Rutherford u. F. Soddy, Ph. M. **5.** 457. 1903. †C. J. Simpson, Ph. M. **6.** 589. 1903. J. Zeleny, Ph. Z. **4.** 667. 1903. H. Ebert, ibid. **5.** 135. 1904.

man darum ein Gas mit einer positiven oder negativen inneren Ladung durch einen Stopfen von Glaswolle hindurch, so wird es nur im Anfang, nicht auch später durch Ionenadsorption entionisiert.

Unter sonst gleichen Umständen werden um so mehr Ionen adsorbiert, je kleiner ein ionisiertes Gasvolumen im Verhältnis zu der von ihm berührten festen oder flüssigen Oberfläche ist. Strömt ein Gas durch eine Röhre, so wird es bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit um so stärker entionisiert, je kleiner der Querschnitt ist. Starke Ionenadsorption erhält man auch, wenn man ein ionisiertes Gas durch eine Flüssigkeit perlen läßt. Wie bereits (§ 121) erwähnt wurde, findet Ionenadsorption auch an den Staubteilchen und Wassertröpfchen statt, die in einem ionisierten Gase schweben, ferner in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes (vgl. § 71).

§ 170. **Tropfenbildung an Ionen.**[1] — Auf das Wirken der Kontaktkraft ist wahrscheinlich auch die Tropfenbildung an Ionen in übersättigtem Dampf bei adiabatischer Ausdehnung zurückzuführen. Man kann diese Erscheinung leicht mit Hilfe des Dampfstrahles nachweisen. Aus einer Kochflasche läßt man durch ein Rohr hindurch Wasserdampf in staubfreie Luft austreten. An der Rohröffnung findet dann eine adiabatische Ausdehnung und darum Temperaturerniedrigung und Übersättigung statt. Solange indes keine Ionen in der staubfreien Luft vorhanden sind, tritt keine Kondensation und Nebelbildung im Dampfstrahle auf. Diese erfolgt aber sofort, sowie man in der Nähe der Rohröffnung oder im Dampfstrahle selbst Ionen auf irgend eine Weise erzeugt. Im seitlich zerstreuten Lichte nimmt der nunmehr in Nebel verwandelte Dampfstrahl eine von Blau bis zu Weiß mit wachsender Tropfengröße sich verändernde Färbung an, im durchfallenden Lichte überwiegt Rot.



Figur 226.

Für quantitative Untersuchungen ist mit gutem Erfolge die im nachstehenden beschriebene aus Figur 226 ersichtliche Versuchsanordnung (nach C. T. R. Wilson) verwendet worden. Um eine schnelle Temperaturerniedrigung und damit Übersättigung hervorzubringen, wird auch hier die adiabatische Ausdehnung verwendet. Das Gefäß A kommuniziert durch die Röhre R mit dem

[1] Coulier und Mascart, Journ. de pharm. et chim. (4) **22.** 165. 1875. Aitken, Trans. R. Soc. Edinb. 1881. p. 337; Pr. R. S. **51.** 408. 1892. R. v. Helmholtz, W. A. **27.** 527. 1886; **32.** 1. 1887. P. Lenard u. M. Wolf, ibid. **37.** 447. 1889. R. v. Helmholtz u. F. Richarz, ibid. **40.** 161. 1890. S. Bidwell, E. Z. **12.** 464. 1891. J. J. Thomson, Ph. M. (5) **36.** 313. 1893; **46.** 528. 1898; **48.** 557. 1899; **5.** 346. 1903. F. Richarz, W. A. **59.** 592. 1896. J. Precht, ibid. **61.** 330. 1897. † P. Lenard, ibid. **63.** 258. 1897; A. Ph. **1.** 486. 1900; **3.** 316. 1900. John S. Townsend, Pr. Cambr. S. **9.** 244. 1897; Ph. M. (5) **45.** 125. 1898. † C. T. R. Wilson, Pr. Cambr. S. **9.** 333. 1897; Ph. Tr. **189.** 265. 1897; **192.** 403. 1899; **193.** 289. 1900. C. Barus, Ph. R. **10.** 257. 1900; Ph. M. (6) **1.** 572. 1901; **2.** 40. 1901. W. Lemme, Diss. Greifswald 1901; Nachtrag 1901. H. A. Wilson, Ph. M. **5.** 429. 1903. N. R. Campbell, ibid. **6.** 618. 1903. Uhrig, Diss. Marburg 1903.

Zylinder C. Dieser ist in seinem unteren Teile mit Wasser gefüllt. In dieses taucht der verschiebbare, oben verschlossene Blechzylinder B. Dieser ist über das Rohr S gestülpt. S kann einmal durch das Gummiventil V_1 mit der äußeren Luft in Verbindung gesetzt werden, durch V_2 mit dem durch eine Pumpe zu evakuierenden großen Raum F. An die Röhre R ist in horizontaler Richtung die Röhre K angesetzt. Diese kann durch einen Hahn H mit einem Schenkelmanometer M und einem durch Heben und Senken von Q veränderlichen Volumen O verbunden werden.

Vor der adiabatischen Ausdehnung sei das Luftvolumen in A, R und C v_1, nach derselben sei es v_2. Man kann das Verhältnis v_2/v_1 auf folgende Weise nach Belieben wählen. Es möge nach einer durch Zurückziehen von V_2 erfolgten Ausdehnung B wasserdicht auf den unteren Verschlußstopfen festgedrückt sein. Man stellt dann durch Drehung von H Verbindung zwischen dem Ausdehnungsraume und O her. Durch Vergrößerung von O läßt man den Druck im Ausdehnungsraume vom Barometerdruck b um p (am Manometer ablesbar) sinken. Darauf hebe man durch Zurückdrehen von H die Kommunikation wieder auf. Dann läßt man durch Öffnen von V_1 in S den Barometerdruck sich herstellen. B wird infolgedessen so weit emporgehoben, bis im Ausdehnungsraume ebenfalls Barometerdruck herrscht. Zieht man darauf V_2 zurück, öffnet also den evakuierten Raum F, so schließt sich V_1 und die Luft in A, R und C stößt den Zylinder B auf den Boden.

Ist π der Druck des gesättigten Wasserdampfes, so ist der Luftdruck im Ausdehnungsraume vor der Ausdehnung

$$P_1 = b - \pi \quad ,$$

nach der Ausdehnung und nach eingetretenem Temperaturausgleiche

$$P_2 = b - \pi - p \quad ,$$

Hieraus folgt:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{b - \pi}{b - \pi - p} \quad .$$

Durch Änderung von p läßt sich das Verhältnis v_2/v_1 und damit die mögliche Übersättigung beliebig variieren.

Um im Raume A positive oder negative Ionen zu erzeugen, verfährt man folgendermaßen. Auf der linken Seite von A ist in die hier metallische Gefäßwand ein Fenster von Aluminiumblech (in der Figur eine Öffnung) eingesetzt. Durch dieses läßt man Röntgenstrahlen und zwar durch Abschirmung mittels einer Bleiplatte nur ein dünnes horizontales Bündel fallen. Dieses läßt man unmittelbar über der Elektrode E_1 hinwegstreichen. E_1 ist als zweite Elektrode E_2 gegenüber gestellt; beide sind unter Zwischenschaltung eines Kommutators durch ein oder zwei galvanische Elemente verbunden. Ist E_2 positiv, so werden die positiven Ionen aus dem schmalen Röntgenstrahlenbündel heraus auf kurzer Strecke nach E_1 getrieben und kommen hier zum Stillstand, die negativen Ionen wandern dagegen nach E_2 und erfüllen so den größten Teil des Raumes A. In dieser Weise kann man die positiven und die negativen Ionen auf ihre tropfenbildende Wirkung getrennt untersuchen. Bemerkt sei noch, daß E_1 und E_2, um den Wasserdampf gesättigt zu halten, mit feuchtem Fließpapier bedeckt sind.

Die Anwendung der vorstehenden Methode hat folgende Resultate ergeben. Die Kondensation an den Ionen beginnt nicht bei einem beliebig kleinen Werte der Übersättigung oder, mit anderen Worten, nicht schon bei einem von Eins nur wenig verschiedenen Werte des Verhältnisses v_2/v_1. Die negativen Ionen beginnen Tropfen zu bilden, wenn $v_2/v_1 = 1{,}25$ geworden oder wenn ungefähr vierfache Übersättigung vorhanden ist; die positiven Ionen verlangen mindestens

den Wert 1,35 oder ungefähr sechsfache Übersättigung; oberhalb des Wertes 1,38 tritt in der staubfreien Luft Kondensation und Nebelbildung ein, auch wenn keine Ionen vorhanden sind. Die angegebenen Werte des Verhältnisses v_2/v_1 sind unabhängig von der Art des Ionisators, welcher die Ionen erzeugt; man erhält sie bei Anwendung von Röntgen-, Becquerel-, ultravioletten Strahlen und positivem oder negativem Spitzenstrom. Sind in dem Ausdehnungsraume gleichzeitig positive und negative Ionen vorhanden und bleibt bei einer adiabatischen Ausdehnung das Verhältnis v_2/v_1 in dem Gebiete 1,25—1,35, so tritt die Tropfenbildung nur an den negativen Ionen ein, gemäß ihrer stärkeren kondensierenden Wirkung.

Die Größe der Tröpfchen, welche an den Ionen bei der Kondensation sich bilden, ist wechselnd; sie hängt ab von der Größe der adiabatischen Ausdehnung und der Zahl der vorhandenen Ionen. Den Radius r der Tröpfchen kann man aus der Größe der Beugungsringe bestimmen, die sich in dem Kondensationsnebel im durchfallenden Lichte zeigen, oder man kann ihn aus der Geschwindigkeit ableiten, mit welcher die Kondensationswolke zu Boden sinkt; die erste Methode ergab in einem Falle $r = 3 \cdot 10^{-4}$ cm, die zweite $r = 4 \cdot 10^{-4}$ cm.

§ 171. **Elektromotorische Kraft in der Grenzfläche eines erhitzten Körpers gegen ein Gas.** — Nach den obigen Darlegungen haben wir es als Tatsache zu betrachten, daß in der Grenzfläche eines festen oder flüssigen Körpers gegen ein Gas auf die dort vorhandenen Ionen eine Kraft wirkt, welche diese aus dem Gase in den Körper zu treiben sucht. Diese Kontaktkraft kann unter Umständen als elektrische Triebkraft, die dieser entsprechende Differenz potentieller Energie als elektromotorische Kraft wirken. Mit ihr zusammen ist immer auch die kinetische Energie der Ionen oder das Gefälle von deren Partialdruck wirksam. Inwieweit sich die nachstehende Erscheinung aus beiden Ursachen erklärt, läßt sich noch nicht sicher feststellen.

Hält man den Zustand eines erhitzten Körpers unterhalb der Hellrotglut, so beobachtet man eine elektrische Ladung des Gases in der Nähe der glühenden Oberfläche, während diese selbst die entgegengesetzte Ladung annimmt (vgl. § 39). Stellt man einem glühenden Metall eine kalte Elektrode gegenüber und verbindet beide durch ein Galvanometer, so zeigt dieses einen elektrischen Strom an. Die diesen erzeugende elektromotorische Kraft hat ihren Sitz in der Grenzfläche des glühenden Körpers gegen das Gas. Ihre Größe und Richtung ist von der Art des Gases und des glühenden Körpers abhängig. Bezogen auf die positiven Ionen ist sie in den meisten Gasen vom Metall zum Gase gerichtet; in Wasserstoff und an Kohle besitzt sie die entgegengesetzte Richtung, verleiht also dem Gase eine negative Ladung. An rotglühendem Ptatin kann sie bis zu etwa 8 Volt wachsen.

§ 172. **Elektromotorische Kräfte an den Polen des Kohlenlichtbogens.**[1] — Der Fall, daß ein ionisiertes Gas an einen glühenden Körper grenzt, liegt auch im Lichtbogen vor. Fassen wir speziell den gewöhnlichen Kohlenlichtbogen ins Auge, so ist bei diesem sowohl die Kathode wie die Anode weißglühend. Es können an ihnen drei verschiedene Faktoren elektromotorisch wirken. Erstens sucht die lichtelektrische Zerstreuung an beiden glühenden Polen negative Elektron-

[1] E. DDLUND, P. A. **134.** 251. 337. 1868. E. LECHER, W. A. **33.** 609. 1888. F. VOGEL, EXN. Rep. **26.** 54. 1890. F. STENGER, W. A. **45.** 33. 1892. S. P. THOMPSON, Z. Elch. **2.** 551. 1896. E. EDLUND, P. A. **134.** 251. 337. 1868. LATCHINOFF, 1879. E. LECHER, W. B. **95.** 628. 992. 1887; W. A. **33.** 609. 1888. H. DUBS, Centralbl. f. Elektrot. **10.** 749. 1888. H. LUGGIN, W. B. **96.** 759. 1887. F. STENGER, W. A. **45.** 33. 1892. A. BLONDEL, J. Ph. (3) **4.** 513. 1897; **6.** 513. 1897. G. GRANQUIST, F. 1897. II. 706. L. ARONS, W. **58.** 73. 1896. F. GOLD, 1897. R. HERZFELD, W. A. **62.** 435. 1897. H. AYRTON, Pr. R. S. **68.** 410. 1901. † W. DUDDEL, Pr. R. S. **68.** 512. 1901. W. MITKEWITCH, Journ. russ. chem.-phys. Ges. **34.** 225. 1902; vgl. § 91.

ionen von diesen in den Gasraum zu treiben; zweitens kann durch das Gefälle des Partialdruckes der Ionen (vgl. nächsten Abschnitt) eine elektromotorische Kraft verursacht werden; drittens mag eine Kontaktkraft in der Grenzfläche elektromotorisch wirken. Wie sich diese drei Faktoren in die resultierende Wirkung teilen, ist noch nicht klargestellt.

Die Ionisation und damit der Ohmsche Widerstand des Lichtbogens ist in hohem Maße von der Temperatur der Elektroden und damit von der Stromstärke abhängig. Will man darum den zu einer bestimmten Stromstärke gehörigen Widerstand genau erhalten, so muß man erstens den Meßstrom relativ sehr schwach wählen, zweitens darf man ihn nur eine sehr kurze Zeit in einer Richtung auf den Lichtbogen wirken lassen. Diese Bedingungen erfüllt ein schwacher Wechselstrom von 120000 Perioden in der Sekunde. Seine Anwendung auf den Kohlenlichtbogen ergab folgende Resultate. Der Widerstand zwischen der Anode (homogen, 11 mm dick) und einem ihr benachbarten Punkte im Gasraume betrug bei 9,91 Ampère Stromstärke 1,61 Ohm, zwischen der Kathode und einem benachbarten Punkt 1,18 Ohm (Duddel). Die Messung der Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden und benachbarten Punkten im Gleichstrome ergab auf Grund der vorstehenden Zahlen gemäß dem Ohmschen Gesetz

$$I \cdot R = (V_2 - V_1) - E$$

an der Anode eine innere elektromotorische Kraft von ungefähr 17 Volt entgegen der Stromrichtung, an der Kathode eine innere elektromotorische Kraft von 6 Volt im Sinne der Stromrichtung. Aus beiden Kräften resultiert für den Lichtbogen eine innere elektromotorische Kraft entgegen dem elektrischen Spannungsabfall. In einem 3 mm langen Lichtbogen zwischen 11 mm dicken homogenen Kohlen betrug bei 9,91 Ampère Stromstärke die gesamte elektromotorische Gegenkraft 12 Volt; sie wird größer, wenn die positive Kohle mit flüchtigen Metallsalzen getränkt wird.

§ 173. **Strom durch ein ionisiertes Gas infolge der Voltadifferenz.**[1] — Noch weniger als die im vorstehenden gekennzeichnete elektromotorische Erregung ist die folgende Erscheinung klargestellt; es ist fraglich, ob sie sich aus einer Kontaktkraft auf die Ionen erklären läßt. Mißt man die Voltadifferenz zwischen zwei Metallen elektrometrisch, so verschwindet sie, wenn man das Gas zwischen ihnen ionisiert. Bildet man aus zwei verschiedenen Metallen, einer zwischen ihnen liegenden Gasschicht und einem empfindlichen Galvanometer einen Stromkreis, so erhält man in diesem einen elektrischen Strom, sowie man die Gasschicht ionisiert; die elektromotorische Kraft dieses Stromes ist gleich der Voltadifferenz. Das Vorstehende gilt unabhängig von der Art des Ionisators, mag man Röntgen-, Becquerel-, ultraviolette, Kathodenstrahlen oder hohe Temperatur anwenden.

Die Erscheinung muß deswegen Interesse erwecken, weil hier die Voltadifferenz für sich allein als stromspeisende elektromotorische Kraft auftritt. Sie kann durch Messung der Stromstärke i in folgender Weise bestimmt werden. Sie sei mit V_d bezeichnet, E sei die elektromotorische Kraft eines Elementes, R

[1] † Sv. Arrhenius, W. A. **33.** 638. 1888; **42.** 51. 1891. A. Stoletow, Phys. Rev. **1.** 721. 1892; J. Ph. **9.** 468. 1900. J. E. Murray, Pr. R. S. **59.** 333. 1896. J. C. Beattie u. M. Smoluchowski de Smolan, Ph. M. (5) **43.** 432. 1897. † A. Winkelmann, W. A. **66.** 1. 1898. Lord Kelvin, J. C. Beattie u. M. Smoluchowski de Smolan, Ph. M. (5) **45.** 277. 1898. W. Hillers, W. A. **68.** 196. 1899. E. Rutherford, Ph. M. (5) **47.** 155. 1899. P. Curie u. G. Sagnac, C. R. **130.** 1014. 1900. Mc Lennan u. E. Burton, Ph. Z. **4.** 553. 1903. J. C. Simpson, Ph. M. **6.** 589. 1903. A. Voller, Ph. Z. **4.** 666. 1903. A. Righi, Mem. Bol. **10.** 595. 1903.

der gesamte Widerstand des Stromkreises. Man mißt die Stromstärke i_1 bezw. i_2, einmal, wenn E nicht, und einmal, wenn es eingeschaltet ist. Es gilt dann

$$i_1 \cdot R = V_d \quad \text{bezw.} \quad i_2 \cdot R = V_d + E \quad ;$$

hieraus ist

$$V_d = E \frac{i_1}{i_2 - i_1} \quad .$$

III. Elektromotorische Kraft durch Ionendiffusion.

§ 174. **Allgemeines über die elektromotorische Kraft durch Ionendiffusion.** — Die mittlere kinetische Translationsenergie $\frac{1}{2} \mu v^2$ eines neutralen Gasmoleküls und so auch eines Gasions wird gemessen durch die absolute Temperatur. Den Gasionen schreiben wir wie den Gasmolekülen einen Partialdruck P zu und setzen diesen proportional der Ionisation n_p bezw. n_n und der absoluten Temperatur; also

$$P_p = k \cdot n_p \cdot T \quad \text{bezw.} \quad P_n = k \cdot n_n \cdot T \quad .$$

Das Gefälle des Partialdruckes (dP/dx) stellt die Kraft dar, welche die Ionen in der Volumeneinheit von Orten größeren zu Orten kleineren Druckes zu verschieben sucht. Die Kraft auf das positive bezw. negative Ion in der Richtung x ist demnach

$$-\frac{1}{n_p} \frac{dP_p}{dx} \quad \text{bezw.} \quad -\frac{1}{n_n} \cdot \frac{dP_n}{dx} \quad ,$$

die daraus sich ergebende Kraft auf die Einheit der positiven bezw. negativen Ladung

$$-\frac{1}{n_p \cdot \varepsilon} \frac{dP_p}{dx} \quad \text{bezw.} \quad -\frac{1}{n_n \cdot \varepsilon} \frac{dP_n}{dx} \quad .$$

Auf ionisierte Gase, in denen ein Druckgefälle der Ionen vorhanden ist, lassen sich dieselben Überlegungen anwenden wie auf elektrische Konzentrationsketten. Ist die Temperatur räumlich konstant, die Ionisation dagegen räumlich variabel, so ergibt sich für die elektromotorische Kraft durch Ionendiffusion zwischen zwei Orten mit der Ionisation n_1 bezw. n_2 der Wert

$$E_d = 8{,}64 \cdot 10^{-5} \cdot T \frac{v_p - v_n}{v_p + v_n} \log \frac{n_1}{n_2} \text{ Volt} \quad .$$

Da in Gasen die Geschwindigkeit der negativen Ionen in der Regel größer ist als diejenige der positiven, so hat E_d zumeist einen negativen Wert; es eilen also die negativen Ionen den positiven in der Richtung des Druckgefälles voran. In der nachstehenden Tabelle sind für Zimmertemperatur auf Grund der oben (§ 117) mitgeteilten Werte der spez. Ionengeschwindigkeiten für verschiedene Gase die elektromotorischen Kräfte durch Diffusion in Volt zusammengestellt.

Gas	$-E_d$
Wasserstoff . . .	$2{,}93 \cdot 10^{-8} \log \frac{n_1}{n_2}$
Sauerstoff . . .	$2{,}64 \cdot 10^{-8}$ „
Luft	$2{,}89 \cdot 10^{-8}$ „
Kohlensäure . .	$0{,}96 \cdot 10^{-8}$ „

§ 175. **Ionendiffusion gegen eine Ionen adsorbierende Oberfläche.**[1] — Setzen wir in der vorstehenden Tabelle $n_1/n_2 = 100$, so ergibt sich E_d bei Zimmertemperatur für die obigen Gase der Größenordnung nach zu $1 \cdot 10^{-2}$ Volt. Die durch die elektromotorische Kraft der Diffusion hervorgebrachte Spannungsdifferenz ist demgemäß unter den angenommenen Umständen nicht groß und schwer mit einfachen Mitteln nachzuweisen.

Wie oben (§ 169) dargelegt wurde, findet an einer festen oder flüssigen Grenzfläche gegen ein ionisiertes Gas Ionenadsorption statt. Infolgedessen ist unmittelbar an der Grenzfläche die Ionenzahl oder Ionenkonzentration kleiner als in einigem Abstand im Gasinnern. Deshalb tritt in der Grenzschicht eines ionisierten Gases gegen eine Ionen adsorbierende feste Oberfläche eine elektromotorische Kraft durch Diffusion auf; die Oberfläche nimmt eine negative Ladung an, das Gasinnere bleibt positiv zurück.

Man kann diese Ladungen in folgender Art nachweisen. Man saugt ionisiertes Gas durch enge isolierte Metallröhrchen; das aus diesen tretende Gas läßt man durch einen Glaswollstopfen in einer Metallröhre gehen. Verbindet man ein Elektrometer mit den engen Metallröhrchen, so zeigt es negative Ladung an; verbindet man es mit der Röhre, welche den Glaswollstopfen enthält, so zeigt es positive Ladung an.

Atmosphärische Luft besitzt eine geringe Selbstionisation. Fallen durch sie Wassertropfen, so findet an diesen Ionenadsorption statt, zugleich nehmen sie eine negative Ladung an. Es findet derselbe Vorgang wie in dem oben beschriebenen Versuche statt; nur ruht jetzt das Gas, während der adsorbierende Körper sich bewegt.

§ 176. **Weitere Fälle.** — Die Ionendiffusion bringt noch in mehreren anderen Fällen eine Spannungsdifferenz hervor; kurz erwähnt seien folgende.

In der positiven Lichtsäule des Glimmstromes findet an der Glaswand der Stromröhre Ionenadsorption statt (vgl. § 71). Aus diesem Grunde muß normal zur Glaswand eine Spannungsdifferenz durch Ionendiffusion hervorgebracht werden. In der geschichteten positiven Lichtsäule ist die Ionisation in den leuchtenden Partien größer als in den dunklen (vgl. § 110); darum muß die elektromotorische Kraft durch Ionendiffusion auf der nach der Kathode gewandten Seite einer Schicht entgegengesetzt zu dem elektrischen Spannungsabfall, auf der nach der Anode gewandten Seite in gleicher Richtung wirken.

In der Flamme ist der Partialdruck der Ionen infolge räumlicher Variation der Temperatur sowohl wie der Ionisation an den verschieden temperierten Stellen verschieden groß; in der Regel nehmen darum die kälteren Partien eine negative, die heißeren eine positive Ladung an.

IV. Magnetische Kraft.

§ 177. **Allgemeines über die magnetische Kraft auf die Gasionen.** — Es ist oben in dem Teile über Ionenstrahlen bereits die Bewegung des einzelnen negativen bezw. positiven Ions in einem Magnetfelde behandelt worden. Nunmehr soll die Wirkung der magnetischen Kraft auf die Gesamtheit der in einem Gasvolumen vorhandenen Ionen untersucht werden.

Da die Gasionen bei ihrer Bewegung in der neutralen Gasmasse eine geringe Reibung erfahren, so nehmen sie bei der magnetischen Ablenkung nicht die ganze

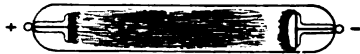
---

[1] J. Zeleny, Ph. M. (5) **46.** 134. 1898. John S. Townsend, Ph. Tr. **193.** 147. 1900. E. Villari, Rend. Linc. Maggio 1900; Ph. Z. **2.** 178. 360. 1901; Ph. M. (6) **1.** 147. 1900. E. Dorn, Ph. Z. **2.** 238. 433. 1901. A. Schmauss, A. Ph. **9.** 224. 1902. J. Zeleny, Ph. Z. **4.** 667. 1903. H. Ebert, ibid. **5.** 135. 1904; vgl. § 169.

neutrale Masse mit sich, wie es die Ionen in Flüssigkeiten und festen Körpern tun, sondern bewegen sich durch sie hindurch.

Die negativen Elektronionen werden dank ihrer viel kleineren Masse von demselben Magnetfelde viel stärker abgelenkt als die positiven Ionen. Sie nehmen hierbei die ganze Strömung mit sich. Sie sind nämlich in der positiven Lichtsäule und in der negativen Glimmschicht als Ionisatoren wirksam und erzeugen am Ende ihrer freien Weglänge die positiven Ionen; deren Existenz und Weg ist darum an die Bahn der negativen Elektronionen gebunden.

§ 178. **Magnetische Kraft auf die positive Lichtsäule.**[1] — Die positive Lichtsäule des Glimmstromes möge in einem homogenen Magnetfelde senkrecht



Figur 227.

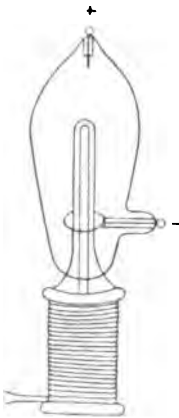


Figur 228.



Figur 229.

zu dessen Richtung stehen. Es werden dann ihre positiven und negativen Ionen nach derselben Richtung wie ein fester oder flüssiger Leiter abgelenkt. Die Lichtsäule wird hierbei an der einen Seite der Glaswand zusammengedrückt; füllt sie ohne Magnetfeld den ganzen Querschnitt der Röhre aus (Figur 227), so ist ihr Querschnitt im Magnetfelde viel kleiner (Figur 228) und zwar um so kleiner, je größer die magnetische Feldstärke ist. Von dem Querschnitt der Lichtsäule hängt, wenn sie geschichtet ist, die Schichtlänge ab. Durch die magnetische Querschnittsverminderung wird darum die Länge der positiven Schichten verkleinert, ihre Zahl vermehrt.



Figur 230.

Weiter ist das Spannungsgefälle in der positiven Lichtsäule bei konstanter Stromstärke um so größer, je kleiner der Querschnitt ist (vgl. § 71). Ein Magnetfeld erhöht darum in der positiven Lichtsäule das Spannungsgefälle, indem es den Querschnitt verringert.

Erstreckt sich das Magnetfeld nicht auf die ganze positive Lichtsäule, sondern nur auf einen Teil, so wird nur dieser zur Seite an die Glaswand gedrückt und zusammengeschnürt, wie Figur 229 zeigt.

Erfüllt die positive Lichtsäule nicht, wie bisher angenommen wurde, den ganzen Querschnitt des Stromgefäßes, so wird sie im Magnetfelde ebenfalls zur

[1] J. Plücker, P. A. **103.** 88. 151. 1858; **104.** 113. 622. 1858; **105.** 67. 1858; **107.** 77. 1859. J. P. Gassiot, Ph. Tr. 1858. p. 14. Th. Meyer, Beob. ü. d. geschichtl. el. Licht Berlin 1858. p. 23. L. de la Rive, C. R. **56.** 669. 1863; **74.** 1141. 1872; Arch. Gen. **2.** 34. 1858; **5.** 236. 1859; **27.** 289. 1866; **45.** 387. 1872; A. Ch. Ph. (4) **10.** 160. 1867; **20.** 103. 1870; **29.** 207. 1873. A. Wüllner, P. A. **134.** 41. 1868. A. Trève, C. R. **70.** 36. 1870. L. Daniel, ibid. **70.** 808. 1870. L. de la Rive u. E. Sarasin, P. A. Jubelb. 1874. p. 1869. †E. Goldstein, B. B. 1876. p. 282; W. A. **11.** 832. 1880. E. Reitlinger und A. Urbanitzky, W. B. **72.** 685. 1876; Bbl. **1.** 416. 1877. W. Crookes, Ph. Tr. 1879. p. 653. E. Wiedemann, W. A. **20.** 791. 1883. C. Henry, Ph. M. (5) **46.** 429. 1898. †E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, W. A. **66.** 337. 1898. E. E. S. Phillips, Pr. R. S. **64.** 172. 1899; **68.** 147. 1901. S. P. Thompson, Ecl. El. **20.** 117. 1899. M. Toepler, W. A. **69.** 680. 1899. †O. Lehmann, A. Ph. **7.** 1. 1902. H. Pellat, C. R. **133.** 1200. 1901; **134.** 1046. 1902; **135.** 1321. 1902. Taudain Chabot, Ph. Z. **3.** 553. 1902; **4.** 189. 1902.

Seite gedrängt, erfährt aber nun keine so beträchtliche Querschnittsänderung mehr; dafür verlängert sie sich, indem sie auf dem Umwege eines Bogens von der Anode zur Kathode läuft.

Ordnet man ein Gefäß mit einer ringförmigen Kathode und einer stiftförmigen Anode so um die Hälfte eines Elektromagneten an, wie es Figur 230 zeigt, so rotiert die positive Lichtsäule um den ihr zunächst gelegenen Magnetpol.

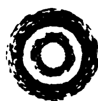
§ 179. **Magnetische Kraft auf das negative Glimmlicht.**[1] — Da die negative Glimmschicht ihr Leuchten den magnetisch stark ablenkbaren negativen Elektronionen (Kathodenstrahlen), die erste Kathodenschicht den Kanalstrahlen verdankt, so wird diese in einem transversalen Magnetfelde sehr wenig, jene beträchtlich abgelenkt. Mit dem Anfange der negativen Glimmschicht wird durch die magnetische Kraft unter Umständen auch die erste Kathodenschicht verschoben. Diese wird indes hierbei nur mittelbar vom Magnetfelde beeinflußt, insofern mit der negativen Glimmschicht lediglich der Ausgangspunkt der Kanalstrahlen verschoben wird.

Da die negative Glimmschicht von den Kathodenstrahlen erzeugt wird, so gilt von ihrer Ablenkung durch die magnetische Kraft dasselbe, was oben § 140 über die magnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen gesagt wurde. Sie rollt sich in einem transversalen homogenen Magnetfelde zu einer kreisförmigen Kurve, in einem geneigten Magnetfelde zu einer Schraubenlinie. Diejenigen ihrer Teile, welche parallel zum Magnetfelde verlaufen, erfahren durch dieses keine Ablenkung.

Figur 231 stellt den Querschnitt des negativen Glimmlichtes an einer Drahtkathode dar. Verlaufen parallel zu dieser (senkrecht zur Bildebene) magnetische Kraftlinien, so wird das Glimmlicht so deformiert, wie es Figur 232 zeigt. Wie



Figur 231.



Figur 232.

aus ihr ersichtlich ist und wie allgemein gilt, erfährt die Länge des Kathodendunkelraumes an denjenigen Stellen eine Verringerung, an welchen die Kathodenstrahlen seitlich durch die magnetische Kraft abgelenkt werden. Verlaufen die magnetischen Kraftlinien senkrecht zur Drahtkathode (parallel zur Bildebene), so erhält man die in Figur 233 dargestellte Form des Glimmlichtes.

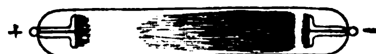
Eine Änderung in der Lage der negativen Glimmschicht durch ein Magnetfeld hat eine Änderung in der Lage des Anfanges der positiven Lichtsäule zur Folge. Dies erklärt sich daraus, daß die positive Lichtsäule zur Innenionisierung

---

[1] Vgl. Literatur § 140. †J. Plücker, P. A. **103.** 100. 1858; **104.** 113. 1858; **107.** 88. 1859. Th. Meyer, Beob. ü. d. geschicht. el. Licht. Berlin 1858. p. 23. W. Hittorf, P. A. **136.** 213. 1869. W. Crookes, Ph. Tr. 1879. p. 140. K. Domalip, Bbl. **5.** 153. 1881. H. Hertz, W. A. **19.** 807. 1883. E. Wiedemann, ibid. **20.** 791. 1883. †O. Lehmann, ibid. **22.** 323. 1884; A. Ph. **7.** 1. 1902. E. Riecke, A. Ph. **4.** 603. 1901. H. Pellat, C. R. **133.** 1200. 1901; **134.** 352. 697. 1902; J. Ph. **2.** 241. 1903. A. Cornu, C. R. **134.** 355. 1902. M. Walter, Diss. Göttingen 1902. J. Stark, A. Ph. **12.** 31. 1903.

die negativen Ionen aus dem Ende der negativen Glimmschicht enthält. An dieses Ende muß darum der Anfang der positiven Lichtsäule immer Anschluß suchen; wird jenes verlegt, so auch dieser. Figur 234 stellt bei niedrigem Druck einen Glimmstrom ohne Magnetfeld dar; das Ende der negativen Glimmschicht


Figur 233.



Figur 234.

reicht nahezu bis zur Anode; in dieser ist darum die positive Lichtsäule fast ganz verschwunden. In Figur 235 ist an der Kathode dieses Glimmstromes ein transversales Magnetfeld erregt; die negative Glimmschicht ist verkürzt und ihr nach hat das Magnetfeld die positive Lichtsäule gleichsam aus der Anode herausgezogen.

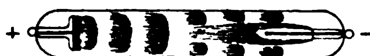
Figur 236 zeigt ebenfalls einen Glimmstrom ohne Magnetfeld. In Figur 237 laufen die Kraftlinien eines starken Magnetfeldes in der Richtung Kathode–Anode; wie man sieht, schieben sich dann positive Ringe über die geradlinig gestreckte



Figur 235.



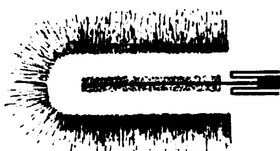
Figur 236.

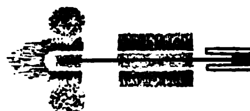


Figur 237.

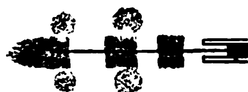
Glimmschicht, Anschluß suchend an die hinteren Teile der langen Glimmschicht; im übrigen bleibt der Querschnitt der positiven Lichtsäule ungeändert. Ist jedoch die Kathode kurz und der Gasdruck passend gewählt, so bringt ein starkes Magnetfeld auch eine Einschnürung der positiven Lichtsäule hervor.

An einer Drahtkathode beobachtet man in einem zu ihr parallelen, also zu den Kathodenstrahlen transversalen Magnetfelde bei geeignetem Gasdruck eine


Figur 238.


Figur 239.

Teilung des negativen Glimmlichtes in einzelne blaue Ringe. Über diese sind rote Ringe positiven Lichtes geschoben. Figur 238 (nach Stark) gibt das Aussehen des Glimmlichtes im Magnetfelde Null, die Figuren 239, 240, 241 zeigen die Teilung und Kontraktion bei wachsendem Magnetfelde.

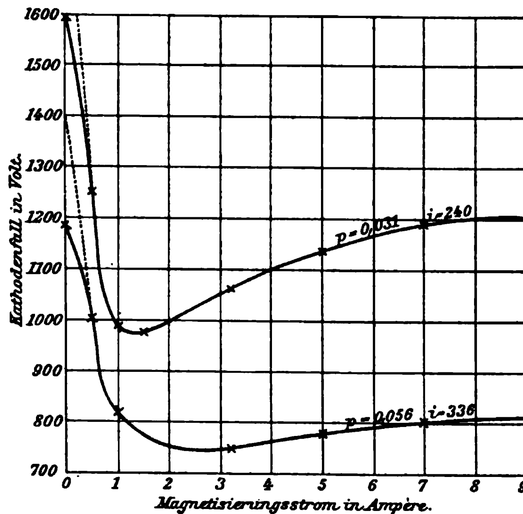

Figur 240.


Figur 241.

§ 180. **Magnetische Kraft auf Lichtbogen und Funken.**[1] — Läßt man magnetische Kraftlinien in der Richtung der Verbindungslinie der Pole eines Lichtbogens laufen, so stellt sich dieser, soweit es ihm der Auftrieb durch die kalte Luft erlaubt, in die Richtung des Magnetfeldes ein. Verlaufen die magnetischen Kraftlinien senkrecht zur Verbindungslinie der Pole, so wird der Lichtbogen seitlich abgelenkt und verlängert; bei Erhöhung der magnetischen Feldstärke zerreißt er schließlich. Man kann den Lichtbogen auch zur dauernden Rotation im Magnetfelde bringen, beispielsweise auf folgende Art. Man benützt einen feststehenden vertikalen Kohlenstift als Kathode, an seinem oberen Ende umgibt man ihn in kleinem Abstand mit einem horizontalen Kohlenring; dieser dient als Anode für den Lichtbogen. Erregt man dann senkrecht zu diesem ein vertikales Magnetfeld, so gerät er in rasche Rotation.

Der elektrische Funke ist ein Glimmstrom oder ein kurz dauernder Lichtbogen. Sein Verhalten im Magnetfelde erklärt sich aus den bisherigen Darlegungen.

§ 181. **Der Kathodenfall im Magnetfelde.**[2] — Der normale Kathodenfall des Glimmstromes ist unabhängig von einem transversalen Magnetfelde. Der abnormale Kathodenfall wird bei entfernter Glaswand an einer Drahtkathode durch ein transversales Magnetfeld erniedrigt; geht man von kleinen Werten der Feldstärke aus, so nimmt er bei deren Steigerung erst bis zu einem Minimum ab, dann wieder zu, um einem wenig wachsenden Endwerte zuzustreben. Das Minimum ist immer größer als der normale Kathodenfall, seine Lage ist unabhängig von der Stromstärke, es wird für eine um so kleinere Feldstärke erreicht, je kleiner der Gasdruck ist; dies läßt die Figur 242 erkennen.



Figur 242.

Die Erniedrigung des abnormalen Kathodenfalles erklärt sich wahrscheinlich in folgender Weise. Im dunklen Kathodenraume ist die Ionisation gering, der Kathodenfall darum groß; dieser muß sich darum erniedrigen lassen durch Erhöhung der Ionisation. Diese aber wird dadurch erhöht, daß durch die magnetische Kraft die Kathodenstrahlen im dunklen Kathodenraume zur Seite gelenkt und zu einem längeren Wege in ihm genötigt werden; infolge des längeren Weges treffen sie innerhalb des Dunkelraumes auf mehr neutrale Gasmoleküle, ionisieren diese durch ihren Stoß und erhöhen so die Ionisation.

[1] H. Davy, Ph. Tr. 1821. p. 427. Ch. V. Walker, P. A. **54.** 514. 1841. Daniell, ibid. **60.** 386. 1842. Casselmann, ibid. **63.** 588. 1844. L. de la Rive, ibid. **76.** 280. 1847. Quet, C. R. **34.** 805. 1852. J. Plücker, P. A. **104.** 624. 1858. E. J. Houston, Dingl. Journ. **204.** 457. 1872. Stanley, Bbl. **15.** 447. 1891. O. Lehmann, Elektr. Lichterschein. Halle 1898. p. 350; Boltzmann-Festschrift 1903. p. 287. S. P. Thompson, Z. Elch. **2.** 291. 1896. J. Plücker, P. A. **113.** 262. 1861. D. Salomons, Ph. M. **42.** 245. 1896. J. Precht, W. A. **66.** 676. 1898. B. v. Czudnochowski, Ph. Z. **4.** 845. 1903. — [2] J. Stark, Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902. p. 405; A. Ph. **12.** 31. 1903. C. A. Skinner, Ph. M. **4.** 500. 1902.

Ist die Glaswand der Kathode nahe, ist diese beispielsweise eine Kreisscheibe, deren Rand an der Glaswand liegt, so nimmt der Kathodenfall in einem transversalen Magnetfelde mit wachsender Feldstärke erst ein wenig bis zu einem Minimum ab und steigt dann rasch zu sehr großen Werten an.

Laufen alle Kathodenstrahlen den magnetischen Kraftlinien genau parallel, so wird der Kathodenfall durch das longitudinale Magnetfeld nicht verändert.

§ 182. **Einfluß des Magnetfeldes auf Elektrodenspannung und Stromstärke.**[1] — In dem Kreise eines durch ein Gas fließenden elektrischen Stromes (i) soll außerhalb des Gases die elektromotorische Kraft (E) und der Widerstand (r) konstant gehalten werden. Ist V die Elektrodenspannung, so gilt

$$i \cdot r = E - V \quad .$$

Durch ein Magnetfeld kann nun ein Teil von V verändert werden; es wird dann auch die ganze Elektrodenspannung und die Stromstärke verändert; nimmt V zu, so wird i kleiner und umgekehrt.

Ein Magnetfeld beeinflußt nun die Elektrodenspannung eines beliebigen Stromes durch ein Gas nicht, wenn dessen Stromlinien zusammenfallen mit den magnetischen Kraftlinien; es verändert sie im allgemeinen dann, wenn die Strom- und die Kraftlinien einen Winkel miteinander einschließen. Es sei hier das Erklärungsprinzip gegeben und auf einige typische Fälle, besonders den Glimmstrom, angewendet.

Wir zerlegen die Elektrodenspannung in zwei Teile, den Kathodenfall K und der zwischen negativer Glimmschicht und der Anode liegenden Spannungsdifferenz P. Durch ein transversales Magnetfeld wird das Gefälle in der positiven Lichtsäule und darum auch die Spannung P vergrößert, infolge der Querschnittsverminderung; unter Umständen wird P auch infolge der Verlängerung der Lichtsäule im Magnetfelde vergrößert. K wird durch ein transversales Magnetfeld verkleinert. Da $V = K + P$ gilt, so wird V vergrößert oder verkleinert, je nachdem die magnetische Wirkung auf P oder K überwiegt. Läßt man ein transversales Magnetfeld nur auf die Kathode wirken, so wird die Elektrodenspannung bei allen Gasdrucken verkleinert, sowie einmal der Kathodenfall abnormal geworden ist. Läuft das Magnetfeld an der Kathode parallel zu den Stromlinien, dagegen senkrecht zur positiven Lichtsäule, oder ist es bei Transversalität dort schwach, hier stark, so wird die Elektrodenspannung durch die magnetische Kraft vergrößert und zwar um so mehr, je höher der Gasdruck ist; bei niedrigen Gasdrucken ist nämlich P klein gegen K, seine Vergrößerung ist darum klein im Verhältnis zu V. Wirkt deshalb bei niedrigem Druck ein transversales Magnetfeld gleichzeitig auf P und K, so wird V verkleinert, da K groß, P klein ist; bei höherem Drucke

---

[1] J. P. GASSIOT, Pr. R. S. **10.** 269. 1850. W. R. GROVE, Ph. M. (4) **16.** 22. 1858. L. DE LA RIVE u. E. SARASIN, Arch. Gen. **28.** 289. 1866; **41.** 14. 1871; A. Ch. Ph. **22.** 182. 1871; P. A. Jubelbd. 1874. p. 469. A. WÜLLNER, ibid. p. 45. J. CHAUTARD, C. R. **79.** 1183. 1874; **80.** 1163. 1875. H. HERTZ, W. A. **19.** 806. 1883. E. WIEDEMANN, W. A. **20.** 779. 1883. L. BOLTZMANN, ibid. **31.** 792. 1887 †J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **38.** 34. 1889; **41.** 166. 1890; **46.** 285. 1892. A. WITZ, C. R. **110.** 1002. 1890; **111.** 264. 1890. A. RIGHI, Mem. Bol. (4) **10.** 85. 1890; Rend. Linc. (4) **6.** (2) 81. 1890. E. WIEDEMANN u. H. EBERT, Erlang. B. 1891. p. 36. O. LEHMANN, W. A. **56.** 320. 1895; BOLTZMANN-Festschrift 1904. p. 292. F. MASTRICCHI, Rend. Linc. (5) **5.** 171. 1896; N. C. (4) **7.** 277. 1898. K. BIRKELAND, F. 1896. II. 621; C. R. **126.** 586. 1898. A. A. C. SWINTON, Pr. R. S. **60.** 179. 1896. †A. PAALZOW u. F. NEESEN, W. A. **63.** 209. 1897. P. G. MELANI, N. C. **5.** 320. 1897. †E. WARBURG, W. A. **62.** 385. 1897; B. B. 1897. p. 72. F. NEESEN, Naturf.-Vers. Düsseldorf 1898. p. 29. J. PRECHT, W. A. **66.** 676. 1898. M. TÖPLER, ibid. **69.** 683. 1899. †E. RIECKE, A. Ph. **4.** 592. 1901. R. S. WILLOWS, Ph. M. **1.** 250. 1901. J. E. ALMY, Pr. Cambr. S. **11.** 183. 1901. J. STARK, Ph. Z. **2.** 382. 1901. C. KNOCHENDÖPPEL, Diss. Jena 1901. G. BERNDT, A. Ph. **8.** 633. 1902. H. PELLAT, J. Ph. **2.** 241. 1903.

wird dagegen V vergrößert, da nunmehr P ebenfalls groß, ja unter Umständen größer als K ist.

Über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die lichtelektrische Zerstreuung sei folgendes mitgeteilt. Läßt man magnetische Kraftlinien in der Richtung Kathode—Anode laufen, also parallel zu der Bewegungsrichtung der negativen Ionen, welche aus der Kathode durch Bestrahlung frei werden, so ist entweder keine Änderung des lichtelektrischen Stromes zu beobachten oder eine geringe Erhöhung; diese kommt dadurch zustande, daß ein seitliches Abirren der negativen Ionen von der Richtung Kathode—Anode durch das Magnetfeld verhindert wird. Läßt man indes die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu einem lichtelektrischen Strome in einem sehr verdünnten Gase laufen, so wird dieser beträchtlich geschwächt. Die negativen Ionen werden nämlich aus der Richtung Kathode—Anode heraus gegen die Gefäßwand abgelenkt und können nur in langsamer Wanderung die Anode erreichen.

Erwähnt sei endlich noch, daß der Entladeverzug durch ein Magnetfeld unter Umständen verlängert wird, wenn die magnetischen Kraftlinien senkrecht zu den elektrischen stehen.

§ 183. **Elektromotorische Wirkung der magnetischen Kraft.** — In einem Gaselement wird wie in einem gewöhnlichen Leiterelement eine elektromotorische Kraft induziert, wenn es von magnetischen Kraftlinien geschnitten wird. Hierbei


Figur 243.


Figur 244.


Figur 245.

kann das Gas bereits sekundär ionisiert sein, oder es kann die induzierte elektrische Kraft erst die Ionisation durch Vermittelung des Ionenstoßes hervorbringen.

Der erste Fall läßt sich in folgender Weise verwirklichen.[1] Man bringt eine Flamme, die in Form eines dünnen Bandes aus einem Flachbrenner aufsteigt, so in ein horizontales homogenes Magnetfeld, daß dessen Kraftlinien senkrecht zur Breitseite der Flamme stehen. In gleicher Höhe läßt man in die vertikalen Schmalseiten der Flamme zwei Platindrähte tauchen; diese verbindet man durch ein empfindliches Galvanometer. Solange dann das Magnetfeld nicht erregt ist, zeigt das Galvanometer keinen Strom an, wohl aber, wenn es erregt ist. Dieser Strom ist um so stärker, je größer die magnetische Feldstärke und die Flammenbreite ist und je schneller die Gase aufsteigen.

In ähnlicher Weise kann man magnetische Induktion (Stark) auch in dem ionisierten Dampfstrahl nachweisen, der aus der Strombahn des Quecksilberlichtbogens im Vakuum in ein seitliches Kondensationsgefäß tritt. Das kathodische Lichtbüschel des Quecksilberlichtbogens, das ja ein Dampfstrahl ist (§ 87), wird durch ein transversales Magnetfeld in entgegengesetzter Richtung wie die positive Lichtsäule abgelenkt, wie die Figuren 243 und 245 zeigen (Figur 244 magnetische Feld-

[1] R. Blondlot, C. R. **128.** 1497. 1899. J. Stark, Ph. Z. **4.** 440. 1903.

stärke Null). Auch diese Erscheinung erklärt sich aus der Induktion einer elektromotorischen Kraft durch das Magnetfeld.

§ 184. **Der Halleffekt.**[1] — Ein elektrischer Strom fließe unter dem Antrieb des Spannungsgefälles X in der Richtung x, senkrecht dazu laufe ein Magnetfeld von der Stärke H, senkrecht zu X und H tritt dann das HALLsche Spannungsgefälle Z auf, wenn die Differenz der spez. Ionengeschwindigkeiten $(v_n - v_p)$ von Null verschieden ist. Bleibt trotz der magnetischen Ablenkung der Ionen die Ionisation in der Richtung von Z konstant, so gilt

$$Z = X \cdot H \cdot (v_n - v_p) \quad ;$$

wird dagegen die Ionisation durch das Magnetfeld in der Richtung von Z geändert so, wie es in einer vollständig dissoziierten elektrolytischen Lösung der Fall wäre, so gilt

$$Z = \tfrac{1}{2} X \cdot H \cdot (v_n - v_p) \quad .$$

Der Halleffekt ist bis jetzt an Flammengasen und am Glimmstrom beobachtet worden. Durch Messung von Z, X und H ergibt sich die Differenz $v_n - v_p$.

An einem Strome durch eine Bunsenflamme, welcher durch Zerstäubung eine Chlorkaliumlösung zugeführt wurde, ergaben sich aus dem Halleffekt folgende Werte (nach MARX) für $v_n - v_p$ in cm · sec^{-1}.

Konzentration (normal)	$v_n - v_p$
0	$10{,}18 \cdot 10^2$
0,125	$8{,}24 \cdot 10^2$
0,25	$5{,}4 \cdot 10^2$
0,5	$4{,}26 \cdot 10^2$
2	$3{,}78 \cdot 10^2$
3,8	$3{,}75 \cdot 10^2$

Für verschiedene Metalle in zweinormaliger Lösung wurden folgende Werte (nach MARX) erhalten.

Metall	Atomgewicht	$v_n - v_p$
Cs	132,9	$1{,}72 \cdot 10^2$
Rb	85,4	$2{,}7 \cdot 10^2$
K	39,14	$3{,}78 \cdot 10^2$
Na	23,05	$5{,}06 \cdot 10^2$
Li	7,03	$7{,}86 \cdot 10^2$

An der ungeschichteten positiven Lichtsäule ergab sich das HALLsche Spannungsgefälle proportional der magnetischen Feldstärke. Innerhalb kleiner Variationsintervalle ergibt der Halleffekt für Wasserstoff $v_n - v_p = 1{,}47 \cdot 10^5 \cdot p^{-\frac{3}{4}}$, für Sauerstoff $v_n - v_p = 2{,}82 \cdot 10^4 \cdot p^{-\frac{3}{4}}$, für Luft $v_n - v_p = 1{,}42 \cdot 10^5 \cdot p^{-\frac{3}{4}}$ cm · sec^{-1} (nach H. A. WILSON).

[1] L. BOLTZMANN, W. A. **31.** 789. 1887. E. MARX, A. Ph. **2.** 798. 1900. H. A. WILSON, Pr. Cambr. S. **11.** 249. 391. 1901/1902. G. MOREAU, C. R. **135.** 1321. 1902.

SECHSTER TEIL.

Thermische, optische und chemische Wirkungen.

I. Thermische Wirkungen.

§ 185. **Temperatur der Ionen.**[1] — Insofern wir die kinetische Energie eines Gasteilchens proportional der absoluten Temperatur setzen, haben wir den Ionen in einem Gase ebenfalls eine Temperatur zugeschrieben. Befinden sich die Ionen in einem elektrischen Felde, so besitzen sie einmal die mittlere kinetische Energie der neutralen Gasteilchen, dazu noch die kinetische Energie, welche sie aus dem elektrischen Felde bei freier Durchlaufung einer Spannungsdifferenz angenommen haben. Die Temperatur der Ionen ist aus diesem Grunde in einem elektrischen Felde immer höher als diejenige der neutralen Gasmoleküle und auch größer als die mittlere Temperatur des Gases; man darf durch diese nicht die kinetische Energie der Ionen messen. Durch Stoß geben die Ionen beständig kinetische Energie an die neutralen Moleküle ab; indem sie darauf wieder eine Spannungsdifferenz frei durchlaufen, nehmen sie neue kinetische Energie an. Die Temperaturdifferenz zwischen den Ionen und den neutralen Molekülen ist um so größer, je größer die freie Weglänge der Ionen oder die von ihnen frei durchlaufene Spannungsdifferenz ist.

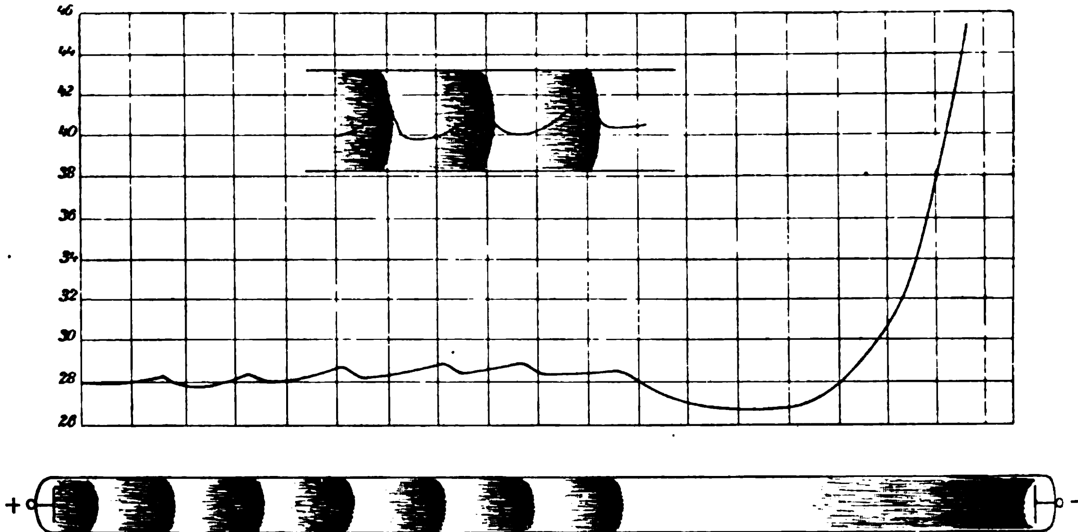
In einem Gase, in welchem kein elektrisches Feld vorhanden ist und das sich in einem stationären Zustand befindet, ist die Verteilung der Geschwindigkeiten durch das MAXWELL-BOLTZMANNsche Gesetz gegeben. Befinden sich dagegen die Ionen in einem Gase in Bewegung unter der Wirkung eines elektrischen Feldes, so sind im allgemeinen die Geschwindigkeiten unter ihnen nach einem anderen Gesetz verteilt; dieses ist noch nicht ermittelt. Von der elektrischen Temperatur eines durchströmten Gases ist weiter unten bei der Besprechung der Lichtemission der Gase eingehender die Rede.

§ 186. **Erwärmung im Glimmstrome.**[2] — Im Glimmstrome ist an verschiedenen Stellen die mittlere Temperatur des Gases verschieden groß; man kann ihre Werte durch eintauchende Thermometer oder noch besser mittels eines verschiebbaren Bolometers miteinander vergleichen; die nachstehende Figur 246 (nach WOOD) zeigt graphisch eine bolometrisch erhaltene Messungsreihe für einen Glimmstrom bei 0,1 mm Druck und 1 Milliampère Stromstärke in einer 1 cm weiten Röhre. Wie man sieht, ist die Temperatur in der negativen Glimmschicht am größten; und doch ist hier das Spannungsgefälle am kleinsten. An der Kathode des Glimmstromes ist eben die Abweichung von dem OHMschen Gesetze besonders groß; darum ist hier ein Gangunterschied zwischen Spannungsgefälle und Temperatur vorhanden.

---

[1] J. STARK, A. Ph. **12.** 683. 1903. — [2] RITTER, 1801. J. P. GASSIOT, Ph. M. 1838; (4) **7.** 97. 1854; P. A. **46.** 330. 1839. W. R. GROVE, 1840. CH. V. WALKER, P. A. **55.** 62. 1842. NEEF, ibid. **66.** 414. 845.; **69.** 141. 1845. L. DE LA RIVE, ibid. **76.** 279. 1847; **131.** 455. 1867. C. DESPRETZ, C. R. **37.** 369. 1853. †G. WIEDEMANN, P. A. **158.** 67. 1876. W. DE LA RUE und H. W. MÜLLER, C. R. **86.** 1072. 1878. A. NACCARI und M. BELLATI, Atti Ist. Ven. **14.** 1. 1878. E. WIEDEMANN, W. A. **6.** 298. 1879; **10.** 226. 1880; **20.** 761. 1883. W. HITTORF, ibid. **6.** 577. 1879; **21.** 128. 1884. B. HASSELBERG, Bbl. **4.** 132. 1880. H. W. C. E. BÜCKMANN, ibid. **6.** 256. 1881. D. A. GOLDHAMMER, ibid. **9.** 463. 1885. G. GUGLIELMO, ibid. **9.** 597. 1885. J. PUPIN, Am. J. Sc. **43.** 263. 1892. E. WARBURG, W. A. **54.** 265. 1894. †A. PAALZOW u. F. NEESEN, ibid. **56.** 276. 1895. O. LEHMANN, ibid. **55.** 377. 1895. †R. W. WOOD, ibid. **59.** 243. 1896. E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT, ibid. **66.** 321. 1898. P. VILLARD, C. R. **130.** 1614. 1900. K. KERKHOF, A. Ph. **4.** 327. 1901. J. STARK, V. D. Ph. G. **5.** 23. 1903; A. Ph. **12.** 11. 701. 1903; Ph. Z. **5.** 535. 1903. P. G. NUTTING, Ph. R. **17.** 281. 1903.

In der ungeschichteten positiven Lichtsäule ist auf eine längere Strecke das Spannungsgefälle konstant. Auf sie kann man das Ohmsche Gesetz anwenden und darum die in ihr entwickelte Joulesche Wärme gleich der in ihr geleisteten elektrischen Arbeit setzen. Die kalorimetrische Untersuchung der Jouleschen Wärme in der positiven Lichtsäule hat folgendes ergeben. In weiteren Röhren ist die Stromwärme bei konstantem Gasdruck nahezu proportional der Stromstärke; in engen Röhren nimmt sie langsamer zu als die Stromstärke; bei konstanter Stromstärke nimmt sie ab, wenn der Gasdruck sinkt. Diese Resultate sind von



Figur 246.

vornherein zu erwarten. In der ungeschichteten positiven Lichtsäule ist ja in weiteren Röhren das Spannungsgefälle nahezu unabhängig von der Stromstärke und nimmt ab, wenn der Gasdruck sinkt. Das Gleiche gilt auch von der Spannungsdifferenz $V_2 - V_1$ zwischen zwei Querschnitten der positiven Lichtsäule. Da das Produkt $i \cdot (V_2 - V_1)$ hier gleich der in der Zeiteinheit entwickelten Stromwärme gesetzt werden darf, so lassen sich leicht die Folgerungen über deren Abhängigkeit ziehen.

Die mittlere Temperatur des Gases in der positiven Lichtsäule kann, wie aus der obigen Figur ersichtlich ist, klein sein, selbst unter 100° liegen. Bei konstantem Gasdruck und konstanter Stromdichte ist sie um so höher, je kleiner der Querschnitt der Lichtsäule ist; in Kapillarröhren vermag sie sehr hohe Werte anzunehmen.

Da bei den gewöhnlichen Werten der Stärke des Glimmstromes der Abfall der Spannung innerhalb des Metalls gering ist, so ist die im Elektrodenmetall selbst entwickelte Joulesche Wärme klein. Dagegen wird der Elektrodenoberfläche durch die aus dem Gase auf sie treffenden Ionen kinetische Energie und damit Wärme zugeführt, der Anode durch die negativen, der Kathode durch die positiven Ionen. Deren kinetische Energie ist proportional der frei durchlaufenen Spannungsdifferenz; die von dieser im Gase an den Ionen geleistete elektrische Arbeit kommt also an der Oberfläche der Elektroden zum Vorschein. Nun ist die von den negativen Ionen an der Anode frei durchlaufene Spannungsdifferenz gleich dem Anodenfall von ungefähr 20—40 Volt. Die Spannungsdifferenz, welche die positiven Ionen an der Kathode frei durchlaufen, ehe sie auf deren

Oberfläche treffen, ist gleich dem Kathodenfall; ist dieser normal, so beträgt sie bereits mehrere Hundert Volt; ist er abnormal, so kann sie je nach Gasdruck und Stromstärke sehr große Werte annehmen. Hieraus folgt, daß im Glimmstrome die Erwärmung der Kathode viel größer ist als diejenige der Anode, und zwar um so größer, je größer der Kathodenfall und die Stromdichte ist. Die hohe Temperatur, welche die Kathode unter dem Stoße der aus dem Dunkelraume heraus auf sie treffenden positiven Ionen annimmt, läßt sich auf folgende Weise demonstrieren. Man benützt als Kathode einen dünnen, schwer schmelzbaren Draht, z. B. einen Kohlefaden. Dieser gerät dann bei niedrigem Gasdruck und großer Stromstärke in intensive Weißglut. Besitzt die Kathode eine größere Masse, so ist zu beachten, daß die Temperatur ihrer Oberfläche da, wo sie von den positiven Ionen getroffen wird, viel höher ist als diejenige in ihrem Innern. An einer Stelle der Kathode, wo ein positives Ion mit großer Geschwindigkeit auftrifft, kann unmittelbar nach dem Auftreffen in einem sehr kleinen Bereich der Metallmoleküle die Temperatur für kurze Zeit einen hohen Wert annehmen.

§ 187. **Erwärmung im Funken.**[1] — Wie § 101 dargelegt wurde, zeigt der elektrische Funke einen sehr wechselnden Charakter. Als selbständige Strömung geht er aus von einem kurz dauernden Spitzenstrome, geht rasch über in einen Glimmstrom und, erhitzt er als solcher die Kathode bis zur Verdampfung, so verwandelt er sich schließlich in einen Bogenstrom; in dieser letzten Phase kann er dann kürzere oder längere Dauer besitzen, die Anode bis zur Weißglut erhitzen und seine Bahn von den zwei Elektroden her teilweise oder ganz mit Metalldampf füllen. Je nach dem Widerstand, der Selbstinduktion und der Kapazität der metallischen Zuleitung zu den Elektroden bleibt der erste Funke vereinzelt oder es folgen ihm rasch mehrere gleichartige und gleichgerichtete Partialfunken oder eine Reihe von gedämpften elektrischen Schwingungen mit Funken von wechselnder Richtung. Aus diesen Gründen ist einmal die Temperatur des Funkens eine zeitlich stark variable Größe; sodann hängt die im Gase vom Funken entwickelte Wärme von den Eigenschaften der metallischen Zuleitung ab.

Solange der elektrische Funke Glimmstrom ist, erhitzt er seine Kathode stärker als seine Anode, als Bogenstrom tut er das Umgekehrte. Überwiegt darum im elektrischen Funken die Glimmstromphase, so nimmt die Kathode im Mittel eine höhere Temperatur an als die Anode; überwiegt die Bogenstromphase, so wird die Anode heißer. Das letztere ist in der Regel bei kurzer, das erstere bei langer Funkenstrecke der Fall.

[1] RITTER, GILB. Ann. **9.** 345. 1801. NEEF, P. A. **66.** 414. 1845. C. MATTEUCCI, A. Ch. Ph. **41.** 41. 1849. J. P. GASSIOT, Ph. M. (4) **7.** 97. 1854; **24.** 225. 1862. SINSTEDEN, P. A. **96.** 355. 1855. P. T. RIESS, B. B. 1855. p. 400; P. A. **98.** 585. 1856. J. C. POGGENDORFF, ibid. **94.** 632. 1855; **132.** 107. 1867. F. L. PERROT, Arch. Sc. **6.** 65. 1859. E. REITLINGER, Z. f. Math. **8.** 146. 1863. †A. PAALZOW, P. A. **127.** 126. 1866. W. ROLLMANN, ibid. **134.** 605. 1868. TH. SCHWEDOFF, ibid. **135.** 428. 1868. J. DEWAR, Pr. Edinb. S. **7.** 699. 1872. G. WIEDEMANN, P. A. **158.** 35. 1876. A. NACCARI u. M. BELLATI, Bbl. **2.** 720. 1878. P. VILLARI, ibid. **3.** 42. 713. 1879; **4.** 404. 407. 1880; **5.** 460. 1881; **6.** 699. 1882; **7.** 784. 1883; **8.** 132. 1884; **13.** 1016. 1889; Ph. Z. **4.** 262. 1903. ZOMAKION, J. Ph. **16.** 416. 1881; Bbl. **9.** 749. 1885. A. NACCARI, Bbl. **6.** 132. 599. 1882. MUGNA, ibid. **6.** 953. 1882. C. F. P. WÄCHTER, W. A. **17.** 926. 1882. A. NACCARI u. G. GUGLIELMO, Bbl. **8.** 401. 729. 1884; **9.** 541. 751. 1885. A. HURION, ibid. **9.** 597. 1885. †A. HEYDWEILLER, W. A. **43.** 310. 1891; **61.** 541. 1897. W. BIERNACKI, J. Ph. **4.** 474. 1895. †W. KAUFMANN, W. A. **60.** 653. 1897. E. RIECKE, ibid. **68.** 729. 1899. A. SCHUSTER, Nat. **57.** 17. 1897; **59.** 350. 1899. †A. SCHUSTER u. G. A. HEMSALECH, Ph. Tr. **193.** 189. 1899. P. CARDANI, N. C. **11.** 113. 1900. A. MARESCA, Ph. Z. **4.** 9. 1902. A. BATTELLI u. L. MAGRI, Ph. Z. **4.** 181. 1902. J. SEMENOV, C. R. **135.** 155. 1902; **136.** 926. 1902. B. EGINITIS, ibid. **136.** 962. 1903. R. LINDEMANN, Diss. Göttingen 1903.

Während der Phase des Glimmstromes leuchtet in der Funkenbahn nur das Gas; zu Beginn der Bogenstromphase wird zuerst an der Kathode, dann auch an der Anode infolge der hohen Temperatur Metalldampf entwickelt, dieser schreitet dann von den Elektroden weg nach dem Innern der Funkenbahn mit einer gewissen Geschwindigkeit fort. Photographiert man mit Hilfe des rotierenden Spiegels oder einer rotierenden empfindlichen Schicht einen oszillatorischen Funken, so erhält man zunächst einen beide Elektroden verbindenden Lichtstreifen, der herrührt von dem Leuchten des Gases in der Glimmstromphase; auf diesen nahezu geradlinigen Streifen folgt eine Reihe von Lichtzungen; diese zeigen das Spektrum des Elektrodenmetalls, gehen von dem Elektrodenbilde erst geradlinig aus, biegen aber dann von der Verbindungsgeraden der Elektroden ab, entgegen dem Rotationssinne. Diese Krümmung kommt dadurch zustande, daß der leuchtende Metalldampf mit abnehmender Geschwindigkeit von den Elektroden weg nach der Mitte der Funkenbahn sich ausbreitet. Aus der Neigung der Tangente an diese gekrümmten Lichtstreifen kann man die Geschwindigkeit des Metalldampfes in einem jeden Punkte berechnen; sie betrug in einem Falle für Zinkpole in 1 mm Abstand von den Elektroden $2 \cdot 10^5$ cm·sec^{-1}, in 4 mm Abstand $4 \cdot 10^4$ cm·sec^{-1}.

Bei konstanter Länge der Funkenstrecke, also bei konstanter Funkenspannung, nimmt die Wärme des oszillatorischen Funkens erst rasch, dann langsam ab, wenn der Widerstand der metallischen Zuleitung von sehr kleinen Werten an wächst.

Die Wärme des nicht oszillatorischen Funkens für großen Zuleitungswiderstand nimmt bei dessen weiterer Vergrößerung erst bis zu einem Maximum zu, dann wieder ab. Unter sonst gleichen Umständen ist die Funkenwärme um so größer, je größer die Kapazität der Zuleitung ist. Bei wachsender Funkenstrecke nimmt sie unter sonst gleichen Umständen rascher zu als die gesamte elektrische Arbeit. Für verschiedene Elektrodenmetalle ist sie verschieden groß, so für Zink größer als für Messing.

§ 188. **Druck im Funken.**[1] — Wird an einer Stelle in einem Gase die kinetische Energie der Volumeneinheit rasch vergrößert, sei es durch Erhöhung der Temperatur, sei es durch Vermehrung der Zahl der Gasmoleküle, so entsteht an dieser Stelle ein Überdruck und dieser pflanzt sich als Welle mit Schallgeschwindigkeit in das umgebende Gas fort. Die zwei hier gemachten Voraussetzungen treffen nun beim elektrischen Funken zu; in ungemein kurzer Zeit stellt er einmal eine sehr hohe Temperatur in der von ihm durchbrochenen Gasstrecke her; zweitens schafft er in diese in ebenfalls kurzer Zeit reichlich Metalldampf. Aus diesen Gründen ist e r s t e n s i m e l e k t r i s c h e n F u n k e n e i n b e t r ä c h t l i c h e r Ü b e r d r u c k g e g e n d a s u m g e b e n d e G a s v o r h a n d e n ; z w e i t e n s g e h t v o n d e m e l e k t r i s c h e n F u n k e n w i e v o n e i n e m E x p l o s i o n s z e n t r u m e i n e D r u c k w e l l e a u s. Diese kann man nachweisen, indem man sie senkrecht auf die Flüssigkeitskuppe eines Manometers fallen läßt; diese erfährt dann

[1] PRIESTLEY, KINNERSLEY, BECCARIA u. ABRIA, A. Ch. Ph. **74.** 186. 1840. K. W. KNOCHENHAUER, P. A. **58.** 229. 1843. C. G. PAGE, Am. J. Sc. **10.** 349. 1850. P. L. RIJKE, P. A. **89.** 166. 1853. T. DU MONCEL, C. R. **48.** 338. 1859. QUET u. SEGUIN, ibid. **48.** 338. 1859. A. PAALZOW, P. A. **127.** 126. 1866. †A. TÖPLER, ibid. **134.** 194. 1868. G. MEISSNER, Gött. Nachr. **16.** 98. 1871. K. ANTOLIK, P. A. **151.** 127. 1874; **154.** 14. 1875; W. A. **3.** 483. 1878. H. BECQUEREL, J. Ph. **4.** 206. 1875. A. PETERS, P. A. **156.** 397. 1875; **158.** 174. 1876. B. O. PEIRCE, Ph. M. **1.** 461. 1879. E. MACH u. J. WOSYKA, W. B. **72.** 44. 1875. E. MACH u. J. SOMMER, ibid. **75.** 101. 1877. E. MACH, O. TUMLIRZ u. KÖGLER, ibid. **77.** 7. 1878. E. MACH, ibid. **77.** 819. 1878. E. MACH u. GRUSS, ibid. **78.** 467. 1878. DE WAHA, Bbl. **2.** 188. 1878. A. TRÈVE, C. R. **80.** 310. 1587. 1878. P. VILLARI, Bbl. **3.** 713. 784. 1879; **4.** 404. 1880; **7.** 475. 1883. W. DE LA RUE u. H. W. MÜLLER, C. R. **89.** 637. 1879. ZOCH, Bbl. **4.** 741. 1880. H. HERTZ, W. A. **19.** 78. 1883. MARTIN, Pr. Cambr. S. **9.** 11. 1895. H. MACHE, W. B. **107.** 708. 1898. †E. HASCHEK u. H. MACHE, W. A. **68.** 740. 1899. J. TROWBRIDGE, MC KAY u. J. L. HOWE, Ph. M. (5) **48.** 279. 1899. J. F. MOHLER, F. 1899. II. p. 500. J. H. WEST, E. Z. **20.** 747. 1899. E. HASCHEK, A. Ph. **3.** 672. 1900. C. BAUMGART, Ph. Z. **4.** 814. 1903.

eine Erniedrigung. Der so an dem Manometer hervorgebrachte Ausschlag ist dauernd, wenn einzelne Funken rasch aufeinander folgen, er geht momentan zurück, wenn der Funkenstrom erlischt. Ist die Funkenzahl in der Sekunde größer als 20, so kann man aus dem dauernden Manometerauschlag, der Oberfläche des Funkens und dem Abstand der Manometeröffnung von ihm den Überdruck im elektrischen Funken berechnen.

Bei Wechselstrombetrieb einer 2 mm langen Funkenstrecke zwischen Messingstiften ergaben sich folgende Resultate. Mit wachsender Kapazität an den Elektroden nahm der Druck im Funken erst von etwa 20 bis zu einem Maximum von 51 Atmosphären zu und dann wieder ab; der Druck der umgebenden Luft betrug hierbei 695 mm. Bei wachsender Funkenstrecke bleibt unter sonst konstanten Umständen der Druck im Funken nahezu konstant. Mit abnehmendem Drucke der umgebenden Luft nimmt er ab. Unter sonst gleichen Umständen betrug er in Kohlensäure 153, in Leuchtgas 80, in Luft 52 Atmosphären; er ist auch abhängig von dem Elektrodenmaterial (HASCHEK und MACHE).

Die von einem elektrischen Funken ausgehende Druckwelle bringt seine sogenannten mechanischen Wirkungen hervor; sie schleudert Pulver auseinander, durch welche der Funke schlägt; wirft in einem verschlossenen Gefäß explosionsartig den Verschlußstopfen ab. Sie bringt auch die akustischen Wirkungen des Funkens hervor; mit ihrer Intensität wächst die Stärke des von einem Funken oder Funkenstrome ausgehenden Schalles.

§ 189. **Zerstäubung.**[1] — Im Glimmstrome zerstäubt die Kathode; das zerstäubte Metall setzt sich auf der benachbarten Glaswand als festhaftende spiegelnde Schicht ab. Verschiedene Metalle erleiden als Kathode des Glimmstromes unter sonst gleichen Umständen verschieden große Gewichtsverluste. Dies zeigen die nachstehenden Zahlen (nach CROOKES), die in willkürlicher Einheit für das darübergesetzte Metall den Gewichtsverlust durch Zerstäubung angeben.

Pd	Au	Ag	Pb	Sn	Pt	Cu	Cd	Ni	Ir	Fe	Al	Mg
108	100	83	75	57	45	40	32	11	10	6	0	0

Benützt man als Kathode einen Draht und stellt dessen Ende normal zu seiner Richtung in nicht zu kleinem Abstande eine Glasplatte gegenüber, so schlägt sich auf dieser eine kreisförmige Schicht nieder, deren Dicke unter dem Drahtende am größten ist, nach außen zu schnell abnimmt. Eine auf diese Weise hergestellte Metallschicht erweist sich doppelbrechend, sie hellt das Gesichtsfeld zweier gekreuzter Nikols auf.

Die Ursachen der kathodischen Zerstäubung im Glimmstrome sind noch nicht klar gestellt. Es mögen dabei chemische Vorgänge im Spiele sein. In erster Linie haben wir aber die Zerstäubung als Verdampfung zu betrachten und auf die Temperatur zurückzuführen, welche die schnellen positiven Ionen (Kanalstrahlen) an ihren Auftreffstellen an der Kathodenoberfläche hervorrufen. Mit dieser Erklärung der Zerstäubung steht deren Abhängigkeit von Stromstärke und Kathodenfall in Einklang. Es ist nämlich der Gewichtsverlust der Kathode durch Zerstäubung bei gleicher Stromdauer proportional dem Produkt aus Stromstärke und Kathodenfall, dieses Produkt ist aber gleich der

[1] J. PLÜCKER, P. A. **103.** 90. 1858; **104.** 116. 1858; **105.** 84. 1858. J. P. GASSIOT, Ph. Tr. **1.** 1. 1858; F. 1862. II. p. 505. H. HERWIG, P. A. **149.** 521. 1873. A. W. WRIGHT, Am. J. Sc. **13.** 49. 1876; **14.** 169. 1877. C. F. P. WÄCHTER, W. A. **17.** 909. 1882. W. HITTORF, ibid. **20.** 705. 1883; **21.** 126. 1884. E. WIEDEMANN, ibid. **20.** 795. 1883. A. KUNDT, ibid. **27.** 59. 1886. B. DESSAU, ibid. **29.** 353. 1886. A. BERLINER, ibid. **33.** 294. 1888. J. MOSER, ibid. **42.** 639. 1891. W. CROOKES, El. **27.** 197. 1891; Pr. R. S. **50.** 88. 1891. J. PRECHT, W. A. **49.** 164. 1893. †E. GOLDSTEIN, Z. f. Instrum. **16.** 211. 1896; V. D. Ph. G. **4.** 238. 1902. J. J. THOMSON u. C. A. SKINNER, Ph. M. **45.** 371. 1898. †G. GRANQUIST, F. 1897. II. p. 710; 1899. II. p. 776. W. SEITZ, A. Ph. **6.** 1. 1901. G. ÄCKERLEIN, ibid. **12.** 535. 1903. L. HOLBORN u. P. AUSTIN, Abh. Physik.-Techn. Reichsanst. **44.** 99. 1903.

elektrischen Arbeit, welche an den positiven Ionen zwischen negativer Glimmschicht und Kathodenoberfläche geleistet wird, also proportional der kinetischen Energie, welche die positiven Ionen in der Zeiteinheit an die Kathodenoberfläche tragen. Da der Kathodenfall (§ 74) bei gleicher Stromstärke an kleinen Kathoden größer ist als an großen, so werden erstere stärker zerstäubt als letztere; wie der Kathodenfall, so nimmt auch die Zerstäubung bei konstanter Stromstärke rasch mit abnehmendem Gasdruck zu.

Wie beim Auftreffen auf die Kathode, so bringen die Kanalstrahlen auch dann Zerstäubung hervor, wenn man sie durch ein Loch in der Kathode hindurch auf ein Metall fallen läßt.

Wie die positiven Ionen als Kanalstrahlen eine große kinetische Energie an die Kathode tragen, so führen die negativen Ionen als Kathodenstrahlen eine gleich große Energie von ihr weg in den Gasraum hinein. Wie jene, so müssen auch diese infolge lokaler Erzeugung sehr hoher Temperatur ein Metall oberflächlich zerstäuben. In der Tat findet Zerstäubung statt, wenn man ein Kathodenstrahlbündel auf ein Metall fallen läßt; dünne Metallblättchen werden von auffallenden Kathodenstrahlen durch Zerstäuben in kurzer Zeit durchlöchert. Auch in diesem Falle zerstäubt Aluminium viel schwächer als Gold.

II. Optische Wirkungen.

A. Elektrisches Leuchten der Gase.

§ 190. **Ionenstoßhypothese des elektrischen Leuchtens der Gase.**[1] — Die elektromagnetischen Wellen im Äther haben ihren Ausgangspunkt an elektrischen Elementarquanten; diese strahlen bei einer Beschleunigung elektromagnetische Schwingungsenergie aus. Die Beschleunigung können sie entweder als frei bewegliche Ionen oder als Bestandteile eines chemischen Atoms innerhalb dessen Verband erfahren. Wir wollen annehmen, daß in elektrisch leuchtenden Gasen sowohl die Beschleunigung des freien Elementarquantums (Ions) als auch diejenige des Elektrons im Innern des Atoms durch den Stoß der elektrisch bewegten Ionen hervorgebracht wird. Stößt ein Ion auf ein Atom, so erfährt es erstens selbst eine Geschwindigkeitsänderung, zweitens deformiert es das getroffene Atom, erteilt seinen Elektronen kinetische Energie. Beim Stoß eines Ions auf ein Atom erhält man somit in zweierlei Weise elektromagnetische Ausstrahlung: erstens von dem freien Elementarquantum des Ions, ihre Wellenlänge wird bestimmt durch die Stoßdauer; zweitens von den Elektronen des Atoms; ihre Wellenlängen sind bestimmt durch die spezielle Art der Bindung der Elektronen innerhalb des Atoms.

Insofern nun bei einer großen Anzahl von Ionen in einem elektrisch leuchtenden Gase alle möglichen Werte der Stoßzeit vorkommen, strahlt die Gesamtheit der stoßenden Ionen alle möglichen Wellenlängen aus; die elektromagnetische Strahlung der als Ionen beschleunigten Elementarquanten besitzt demnach ein kontinuierliches Spektrum; dieses ist nicht charakteristisch für das leuchtende Gas.

Haben die Elektronen eines Atoms durch den Stoß eines Elektrons kinetische Energie von diesem aufgenommen, so führen sie nach dem Stoße innerhalb des Atoms Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage aus und strahlen dabei die aufgenommene Energie in Form von elektromagnetischer Energie allmählich wieder aus. Das ausgestrahle Licht besitzt entsprechend den einzelnen Schwingungsperioden im Atom einzelne Wellenlängen, also ein diskontinuierliches Spektrum. Dieses ist charakteristisch für die Atome des betreffenden Gases.

---

[1] J. Stark, Die Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902. p. 440; A. Ph. **14.** 506. 1904.

Wir denken uns das gestoßene Atom von der Masse M in Ruhe und lassen, zentral gegen dasselbe, ein Ion mit der Masse m und der Geschwindigkeit v stoßen; die Geschwindigkeit von M nach dem Stoße sei V, diejenige von m sei v'. Die doppelte Differenz der gesamten kinetischen Energien vor und nach dem Stoße ist

$$m \cdot v^2 - (M \cdot V^2 + m v'^2) \quad .$$

Diese Differenz ist ein Maximum, wenn der Stoß unelastisch ist. Es gilt dann $v' = V$, jene Differenz wird also

$$m \cdot v^2 - (M + m) V^2 = m \cdot v^2 \left(1 - \frac{m}{m + M}\right) \quad .$$

Dieser Wert kann für die elektromagnetische Ausstrahlung am Ion und gestoßenen Atom zur Verwendung kommen. Wie man sieht, ist der Stoß eines Ions für die elektromagnetische Ausstrahlung um so günstiger, je kleiner die Masse des stoßenden Ions ist.

Bei der Temperaturstrahlung der Körper haben wir als Ursache der Lichtemission den Zusammenstoß der kleinsten Teilchen des Körpers zu betrachten und als Quelle der elektromagnetischen Strahlungsenergie die kinetische Energie dieser Teilchen auf Grund ihrer absoluten Temperatur. In einem elektrisch nicht durchströmten Gase wird die Verteilung der Geschwindigkeiten durch das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz gegeben. In einem elektrisch durchströmten Gase haben wir zu unterscheiden zwischen der Temperatur der neutralen Gasteilchen und der Temperatur der Ionen (§ 185); diese ist höher als jene und entspricht einem anderen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten. Darin liegt der Unterschied zwischen der Ionenstoß- und der Temperaturstrahlung begründet.

§ 191. **Erreger und Träger der Strahlung.** — Nach dem Vorstehenden haben wir als Erreger der Strahlung in elektrisch leuchtenden Gasen die Ionen zu betrachten. Von diesen kommen in erster Linie wieder die negativen Elektronionen in Betracht. Infolge davon, daß ihre freie Weglänge größer ist als diejenige der Molionen oder positiven Ionen, vermögen sie erstens größere Spannungsdifferenzen frei zu durchlaufen und darum eine höhere Temperatur anzunehmen; zweitens begünstigt ihre kleine Masse die Erregung elektromagnetischer Ausstrahlung.

Die negativen Elektronionen sind die Strahlungserreger in der positiven Lichtsäule des Glimmstromes und des Lichtbogens, in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes und in der Anodenschicht des Glimm- und des positiven Spitzenstromes. Die positiven Ionen können nur da als Strahlungserreger in Betracht kommen, wo sie dank eines besonders großen Spannungsabfalles eine große kinetische Energie annehmen, nämlich in der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes (Kanalstrahlen) und in der rotgelben zweiten Anodenschicht des positiven Spitzenstromes (§ 80).

Der Träger der Emission elektrisch leuchtender Gase ist sowohl das gestoßene Atom wie das stoßende Ion. Ist dieses ein Elektronion, so besitzt es nicht ein Spektrum einzelner Linien, wohl aber kommt dem gestoßenen Atom ein solches zu. Nun aber besitzt dieses vor dem Stoße keine so große Geschwindigkeit wie das elektrisch bewegte Ion;. dies ist auch nach dem Stoße der Fall, wenn das stoßende Ion ein negatives Elektron ist. Die Spektrallinien der Atome, welche durch das negative Elektronion erregt werden, können darum keine Verschiebung oder Verbreiterung nach dem Dopplerschen Prinzip zeigen; in der Tat hat man eine solche weder in der negativen Glimmschicht noch in der

positiven Lichtsäule finden können.[1] Vielleicht aber ist eine Verschiebung oder Verbreiterung der Linien in dem Spektrum der ersten Kathodenschicht vorhanden, da hier das Leuchten durch die positiven Ionen hervorgebracht wird. Diese können nämlich nach dem Stoße noch eine beträchtliche Geschwindigkeit besitzen und gleichzeitig können die in ihnen gebundenen Ionen in Schwingungen durch den Stoß versetzt sein. Erhöhung der mittleren Temperatur eines elektrisch leuchtenden Gases, beispielsweise durch Erhitzung von außen hat Verbreiterung der Spektrallinien zur Folge.

§ 192. **Spektra verschiedener Ordnung.**[2] — An elektrisch leuchtenden Gasen kann man drei verschiedene Arten von Spektren beobachten, ein kontinuierliches Spektrum, ein Linien- und ein Bandenspektrum.

Der Träger des kontinuierlichen Spektrums ist nach unseren obigen Darlegungen (§ 190) die Gesamtheit der stoßenden Ionen, insbesondere der negativen Elektronionen, insofern an dem als Ion beschleunigten Elementarquantum alle möglichen Werte der Beschleunigungsdauer vorkommen. Da die Geschwindigkeit und kinetische Energie der elektrisch bewegten Ionen groß ist und mit ihrem Anwachsen ebenso wie bei der Temperaturstrahlung der Schwerpunkt der spektralen Intensitätsverteilung nach Violett sich verschiebt, so dürfen wir für das kontinuierliche Spektrum elektrisch leuchtender Gase, so bei der positiven Lichtsäule des Glimmstromes und des Lichtbogens und noch mehr bei der negativen Glimmschicht, eine große Intensität im Ultraviolett erwarten. Auch die sogenannten Entladungsstrahlen[3] und die Röntgenstrahlen sind als elektromagnetische Ausstrahlung des beschleunigten negativen Elektronions zu betrachten; beide zeigen das Ionisierungs- und Elektrisierungsvermögen des ultravioletten Lichtes und gehen von den Auftreffpunkten negativer Elektronionen (Kathodenstrahlen) aus.

Von den Linienspektren sind bis jetzt die sogenannten Serienspektren als gesetzmäßig gebaut erkannt worden. Sie bestehen aus wenigen Serien von zusammengehörigen Linien. Die Linien einer Serie laufen mit abnehmender Intensität und abnehmendem Abstand von Rot nach Blau; ihre Schwingungszahlen lassen sich mit großer Annäherung durch die Formel darstellen:

$$n = A - B m^{-2} - C m^{-4} \quad ,$$

wo A, B und C Konstanten und für m die aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen der Reihe nach einzusetzen sind. Der Kopf einer Serie ($m = \infty$) besitzt die Schwingungszahl A, in ihm drängen sich bei sehr kleiner Intensität unendlich viele Linien zusammen (RYDBERG, KAYSER und RUNGE).

Die Bande eines Bandenspektrums setzt sich aus einzelnen Linien zusammen, die ausgehend von einigen intensitätsstarken Linien (Kanten) nach Rot oder in der Regel nach Blau zu in abnehmender Intensität und zunehmendem Abstand

---

[1] A. J. ÅNGSTRÖM, P. A. **94.** 141. 1855. W. v. ZAHN, W. A. **8.** 675. 1879. P. G. TAIT, Proc. Edinb. S. **10.** 430. 1880. E. WIEDEMANN u. H. EBERT, W. A. **31.** 652. 1889. J. TROWBRIDGE, Ph. M. (5) **30.** 480. 1890. W. A. MICHELSON, Astrophys. Journ. **2.** 251. 1896. A. BATTELLI u. A. STEFANINI, N. C. (4) **10.** 333. 1899. A. HAGENBACH, A. Ph. **13.** 362. 1904. — [2] J. PLÜCKER, Rep. Brit. Ass. 1863. J. PLÜCKER u. W. HITTORF, Ph. Tr. **155.** 1. 1865. †A. WÜLLNER, P. A. **135.** 497. 1898; **137.** 337. 1869; **144.** 103. 1871; **147.** 481. 1872; **149.** 103. 1873; **154.** 128. 1875; W. A. **8.** 590. 1879; Ph. Z. **1.** 132. 1899. A. J. ÅNGSTRÖM, P. A. **144.** 300. 1871. R. THALÉN, Bull. Soc. Chim. (2) **25.** 183. G. SALET, A. Ch. Ph. (4) **28.** 52. 1873. A. SCHUSTER, P. A. **147.** 106. 1872; Ph. Tr. **170.** 41. 1879; Pr. R. S. **37.** 322. 1884. J. CHAUTARD, C. R. **79.** 1123. 1874; **80.** 1161. 1875. †E. GOLDSTEIN, W. A. **15.** 280. 1882; B. B. 1886. p. 691; W. A. **64.** 38. 1898; Ph. Z. **1.** 133. 1899. O. LEHMANN, W. A. **22.** 316. 1884. H. EBERT, ibid. **34.** 155. 1888. H. KAYSER, ibid. **42.** 310. 1891. J. TROWBRIDGE u. TH. W. RICHARDS, Ph. M. (5) **43.** 77. 135. 349. 1897. H. DESLANDRES, C. R. **138.** 317. 1904. Weitere Literatur H. KAYSER, Handbuch der Spektroskopie. Leipzig 1902. (2) p. 215. 465. — [3] E. BECQUEREL, La Lumière **1.** 327. 1867. E. WIEDEMANN, Z. Elch. **1.** 159. 1895. †W. HOFFMANN, W. A. **60.** 269. 1897. W. ARNOLD, ibid. **61.** 328. 1897. J. J. THOMSON, Pr. Cambr. S. **10.** 74. 1899.

aufeinander folgen; von einer Kante können mehrere derartige Linienserien ausgehen; deren Gesetz für die Schwingungszahlen ist

$$N = \alpha + Am^2 \quad ,$$

wo α und A Konstanten und für m die aufeinander folgenden ganzen Zahlen einzusetzen sind. Einzelne Kanten lassen sich ihrerseits wieder zu einer Serie zusammenordnen nach der Formel

$$N = Bn^2 + C \quad ,$$

und ebenso wieder die Anfänge der Kantenserien. Für das ganze Bandenspektrum läßt sich die Formel aufstellen

$$N = Am^2 + Bn^2 - \sqrt{Cp^2 + \gamma} \quad ,$$

wo für m, n und p der Reihe nach die ganzen Zahlen einzusetzen sind (DESLANDRES).

Aus der Verschiedenheit des Baues der Linien- und der Bandenspektra ist zu folgern, daß ihre Träger voneinander verschieden sind. Nun können die meisten Gase und Dämpfe, auch einatomige, sowohl ein Linien- als auch ein Bandenspektrum zeigen. Hieraus ist zu schließen, daß die Atome eines chemischen Elementes beim elektrischen Leuchten in zwei Zuständen existieren können. Wahrscheinlich ist das Linienspektrum dem frei für sich emittierenden positiven Atomion, das Bandenspektrum dem neutralen Atom oder besser dem System aus dem positiven Atomion und dem sich anlagernden negativen Elektronion zuzuordnen. In diesem Zusammenhange gewinnt die Tatsache Bedeutung, daß an Verbindungen der chemischen Atome bis jetzt keine Linien-, sondern nur Bandenspektren beobachtet worden sind.

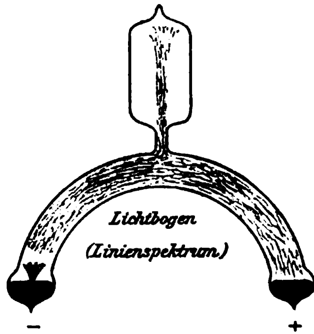
Bewegen sich die schnellen negativen Elektronionen durch das ionisierte Gas im elektrischen Strome, so wird ihre kinetische Energie fast ausschließlich von den neutralen Molekülen absorbiert; denn diese überwiegen an Zahl weitaus die Ionen (§ 123). Nun kann aber beim Auftreffen eines negativen Elektrons auf ein neutrales Molekül zweierlei geschehen. Entweder kann das neutrale Atom durch den Stoß des Elektronions in seinem Gefüge lediglich erschüttert werden und so eine Ablenkung seiner Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage erfahren, oder es kann Ionisierung eintreten, d. h. das Atom kann so mächtig erschüttert werden, daß es ein negatives Elektron verliert und als positives Atomion zurückbleibt. Da im zweiten Falle das Atomion eine stärkere Erschütterung erfährt als das neutrale Atom im ersten Falle, so wird auch seine Lichtstrahlung intensiver sein. In der Tat nehmen wir wahr, daß die Ionisierung eines Gases durch Ionenstoß mit Lichtstrahlung verbunden ist.

§ 193. **Einfluß der Temperatur und des elektrischen Feldes auf das Linien- und Bandenspektrum.** — Wie die Atomionen und die Systeme positives Restatom — negatives Elektron gleichzeitig in einem elektrisch durchströmten Gase vorkommen, so treten in diesem Linien- und Bandenspektrum im allgemeinen ebenfalls gleichzeitig auf; nur wird dieses unter Umständen so lichtschwach, daß es neben jenem nicht mehr wahrgenommen werden kann.

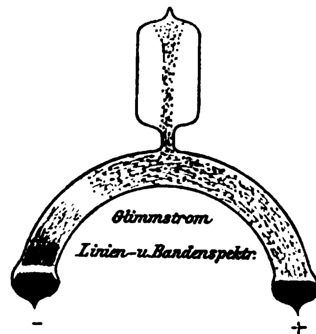
Ist der Träger des Bandenspektrums das in der Umbildung zum neutralen Atom begriffene System positives Restatom — negatives Elektron, so muß das Bandenspektrum, verglichen mit dem Linienspektrum, um so mehr an Intensität verlieren, je größer die relative Geschwindigkeit der negativen Elektronen in bezug auf die positiven Restatome, also je höher beispielsweise die mittlere Temperatur wird; denn um so schwieriger wird dann die Wiedervereinigung der Restatome und Elektronen. Diese Folgerung bestätigt sich in der Tat. Bei großer Stromdichte, also großer mittlerer Temperatur, überwiegt nämlich an Intensität das Linienspektrum. So erhält man in einem metalloidalen Gase mittels des Induk-

toriums ohne Kondensator überwiegend das Banden-, mit Kondensator überwiegend das Linienspektrum; indem man durch magnetische Ablenkung den Querschnitt einer positiven Lichtsäule verringert, kann man ihr Banden- in ein Linienspektrum verwandeln.

Die relativen Eigenschaften des Banden- und Linienspektrums lassen sich besonders gut an Quecksilberdampf[1] studieren. In den nachstehenden Figuren

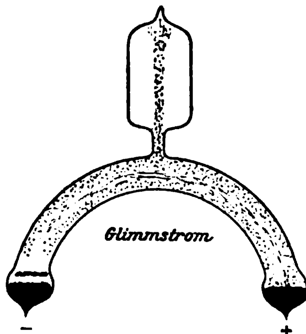


Figur 247.



Figur 248.

deutet die Strichelung das Linien-, die Punktierung das Bandenspektrum an. Wie Figur 247 zeigt, überwiegt im Lichtbogen durch Quecksilberdampf das Linienspektrum; im schwachen Glimmstrome dagegen (Figur 248) ist infolge der kleineren Stromstärke und der niedrigeren mittleren Temperatur das Bandenspektrum wahrzunehmen; verstärkt man den Glimmstrom (Figur 249), so beginnt in seiner Achse das Linienspektrum ebenfalls stark zu werden. Da in der negativen Glimmschicht (größerer Spannungsabfall an der Kathode, höhere mittlere Temperatur) die relative Geschwindigkeit der negativen Elektronen in bezug auf die positiven Restatome größer ist als in der positiven Lichtsäule, so überwiegt in jener bereits das Linienspektrum, wenn diese noch das Bandenspektrum zeigt (Figur 248 und 249). Das Bandenspektrum des Quecksilbers besitzt eine grüne Gesamtfarbe, im Vergleich dazu ist diejenige des Linienspektrums gelblich oder rötlich weiß.

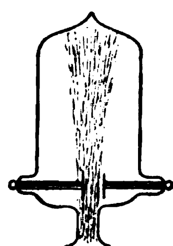


Figur 249.

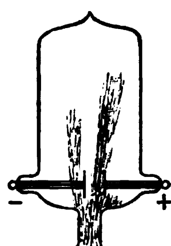
Um den Einfluß eines elektrischen Feldes auf das leuchtende Gas zu untersuchen, kann man bei Quecksilber in folgender Weise verfahren. Man setzt an die Stromröhre (vgl. die obigen Figuren) ein weites kugelförmiges oder zylindrisches Gefäß unter Zwischenschaltung einer etwa 5 mm weiten, 1,5 cm langen Röhre; in dem Ansatzgefäß bringt man zwei parallele Plattenelektroden aus Eisen an, aber in der Weise, daß sich die eine über dem Mund des Ansatzgefäßes befindet; an die zwei Elektroden legt man unter Zwischenschaltung eines Kommutators eine wohlisolierte Akkumulatorenbatterie von einer elektromotorischen Kraft bis zu etwa 300 Volt. Stellt man in der Stromröhre eine höhere Temperatur her als im Ansatzgefäß, sei es durch die elektrische Strömung selbst (Lichtbogen), sei es durch sekundäre Erhitzung von außen, so strömt Quecksilberdampf infolge des auftretenden Überdruckes strahlartig in das Ansatzgefäß. Leuchtet der Quecksilberdampf unterhalb des Mundes des Ansatzgefäßes, so leuchtet auch der in

[1] J. STARK, A. Ph. **14.** 506. 1904.

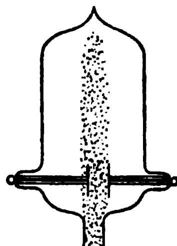
dieses tretende Dampfstrahl und zwar mit der Farbe des Linien- oder des Bandenspektrums, je nachdem unterhalb des Mundes das eine oder andere Spektrum in der Strombahn auftritt. Auf Grund unserer Hypothese über den Träger des Linien- und des Bandenspektrums erklärt sich dieses Nachleuchten im Ansatzgefäß in folgender Weise. Aus der heißen Strombahn strömen in das Ansatzgefäß positive Atom- und negative Elektronionen, indem diese auf jene im Ansatzgefäß neu stoßen, wird in diesem das Linienspektrum zur Emission gebracht. Treten aus der Strombahn in das Ansatzgefäß Systeme positives Restatom — negatives Elektron, so können sie auf ihrem Wege noch im Ansatzgefäß Licht ausgeben, indem sie sich in neutrale Atome umbilden und dabei die potentielle Energie des negativen Elektrons in bezug auf das negative Elektron allmählich in Form von Licht ausstrahlen. Demgemäß muß durch ein elektrisches



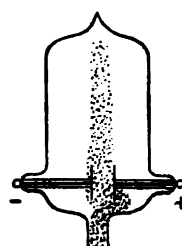
Figur 250.



Figur 251.



Figur 252.



Figur 253.

Feld an der Kathode im Ansatzgefäß in deren Nähe das Licht des Linienspektrums unterdrückt werden infolge der elektrischen Ablenkung der lichterregenden negativen Elektronionen nach der Anode zu. Dagegen darf das Leuchten des Bandenspektrums, da sein Träger elektrisch neutral ist, durch ein elektrisches Feld nicht abgelenkt werden. Beide Folgerungen bestätigt die Beobachtung. Die Figuren 250 und 251 zeigen den Einfluß eines elektrischen Feldes auf die Emission des Linienspektrums, die Figuren 252 und 253 lassen erkennen, daß ein Einfluß auf die Emission des Bandenspektrums nicht vorhanden ist.

§ 194. **Ungültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes, Temperatur der elektrischen Gasspektra.**[1] — Bedeutet e die Emission, a die Absorption eines beliebigen leuchtenden Körpers, so ist bei reiner Temperaturstrahlung nach dem KIRCHHOFFschen Gesetze das Verhältnis e/a unabhängig von der Natur des leuchtenden Körpers, nur eine Funktion der absoluten Temperatur und gleich der Emission des schwarzen Körpers bei der gleichen Temperatur. Die Verteilung der Intensität im Spektrum, bezogen auf die Absorption Eins, wird bedingt durch die Vereilung der Geschwindigkeiten an die Moleküle des leuchtenden Körpers. Ist diese Verteilung eine derartige, daß sie sich nicht ändert, wenn der leuchtende Körper duich vollkommen reflektierende Wände von dem energetischen Verkehr mit seiner Umgebung abgeschlossen wird, so entspricht diese Verteilung einem Maximum von Unordnung, sie ist von allen möglichen Verteilungen die wahrscheinlichste und wird gegeben durch das MAXWELL-BOLTZMANNsche Gesetz in einer Exponentialfunktion der mittleren absoluten Temperatur. Diese Verteilung der Geschwindigkeiten nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Gesetz ist die Voraussetzung für die Gültigkeit des KIRCHHOFFschen Gesetzes; ist sie in einem Körper vorhanden, so wollen wir von einer thermischen Temperatur sprechen. Ist dagegen die Verteilung eine andere, so ändert sich der Zustand des Körpers unmittelbar nach Einschließung in energetisch undurchlässige Wände so lange, bis

[1] J. STARK, Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902. p. 449; A. Ph. **14.** 506. 1904.

sich die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung hergestellt hat. In diesem Falle gilt dann für die Emission des Körpers das Kirchhoffsche Gesetz nicht mehr; die Verteilung der Intensität in seinem Spektrum, bezogen auf die Absorption Eins, ist nicht mehr gleich derjenigen im Spektrum des schwarzen Körpers für die gleiche mittlere Temperatur. Wie im Falle des Zustandes maximaler Unordnung in der Verteilung der Geschwindigkeiten die Angabe der mittleren Temperatur den molekular-kinetischen Zustand eines Körpers erst unter Hinzunahme des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes genügend charakterisiert, so reicht auch für jede andere Verteilung die Angabe einer mittleren Temperatur zu einer solchen Charakteristik noch nicht aus.

In elektrisch durchströmten Gasen, insonderheit in den selbständigen Strömungen, hat man nun eine andere Verteilung der Geschwindigkeiten als die Maxwell-Boltzmannsche. Ein elektrisch durchströmtes Gas stellt eine Mischung zweier Gase, der elektrisch bewegten Ionen und der neutralen Moleküle, dar. Indem den Ionen durch das elektrische Feld beständig Energie zugeführt wird, ist ihre mittlere Temperatur dauernd höher als diejenige der neutralen Moleküle; es strömt von ihnen an diese beständig kinetische Energie ab. Die Verteilung der Geschwindigkeiten an die Ionen und damit auch an die neutralen Moleküle hängt in diesem Falle in erster Linie von dem Abfall der elektrischen Spannung ab; aus diesem Grunde wollen wir von einer elektrischen Temperatur des durchströmten Gases sprechen.

Wenn wir auch nicht die Gesetze der rein thermischen Strahlung auf das elektrische Leuchten der Gase anwenden dürfen, so können wir aus ihnen für dieses doch den nachstehenden Satz folgern. Wie bei rein thermischer Strahlung, so wandert auch bei elektrisch leuchtenden Gasen das Maximum der spektralen Intensität in der Richtung nach kürzeren Wellen, wenn der Anteil der größeren Geschwindigkeiten oder die elektrische Temperatur größer wird. Diese ist beispielsweise um so höher, je größer bei konstantem Gasdruck der Spannungsabfall ist, so in der negativen Glimmschicht höher als in der positiven Lichtsäule, für diese in engen Röhren höher als in weiten (§ 71), bei gleichem Druck in Stickstoff höher als in Wasserstoff oder in Quecksilber.

Man wollte die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für das elektrische Leuchten der Gase dadurch prüfen, daß man nach einer Umkehr[1] der Spektrallinien eines Gases auf dem Grunde eines thermisch weißglühenden Körpers suchte. Ein solcher Vergleich thermischen und elektrischen Leuchtens ohne Rücksicht auf die Temperatur ist von geringem Wert; die Beobachtung einer Umkehr gestattet überdies keinen Schluß auf die Gültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes, da sie auch möglich ist bei Ungültigkeit desselben. Eine Umkehr von Spektrallinien läßt sich beispielsweise am Lichtbogen beobachten. Bei diesem nimmt die Temperatur von innen außen ab, infolgedessen kann die Strahlung des Kernes von dem Mantel absorbiert und so eine Spektrallinie oder ihre Mitte auf dem hellen Grunde umgekehrt werden. Auf diese Weise kommt die Selbstumkehr[2] der Spektrallinien zustande.

§ 195. **Konzentrationsgesetz des elektrischen Leuchtens.**[3] — Das Konzentrationsgesetz des Leuchtens beschreibt die Abhängigkeit der Lichtemission von der Schichtdicke und der Zahl der leuchtenden Teilchen in der Volumeneinheit; hierbei wird vorausgesetzt, daß der Grad oder die Temperatur des betrachteten Spektrums, also die Geschwindigkeit der erregenden Ionen konstant sei.

Wir betrachten die Lichtemission eines Zylinders im leuchtenden Gase in der Richtung der Achse für den Querschnitt Eins. Wir zerlegen den Zylinder

[1] W. Hittorf, W. A. **7.** 582. 1879. G. D. Liveing u. J. Dewar, Chem. News **47.** 122. 1883. M. Cantor, A. Ph. **1.** 462. 1900. E. Pringsheim, A. Ph. **2.** 199. 1900. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **2.** 183. 1902. — [2] H. Kayser, ibid. **2.** 184. 354. 1902. — [3] J. Stark, A. Ph. **14.** 506. 1904.

normal zur Achse in Schichten von der Länge dl. Die Emission e von dl in der Achsenrichtung setzen wir proportional der Zahl n der Stöße der lichterregenden Ionen in der Zeiteinheit, das gleiche tun wir für die Absorption a. Es sei also $e = \varepsilon \cdot n \cdot dl$ bezw. $a = \alpha \cdot n \cdot dl$; die Dicke dl sei so klein gewählt, daß dieses Differentialgesetz für einen großen Variationsbereich von n gültig ist.

Die Anzahl der Schichten sei $z = l/dl$. Wir berechnen die in der Richtung der Achse austretende Lichtmenge E. Diese setzt sich mit Rücksicht auf die Absorption aus folgenden Beträgen der einzeln aufeinanderfolgenden Schichten zusammen.

$$E = \varepsilon \cdot n \cdot dl + (1 - \alpha \cdot n \cdot dl) \cdot \varepsilon \cdot n \cdot dl + (1 - \alpha \cdot n \cdot dl)^2 \cdot \varepsilon \cdot n\, dl + \ldots$$

Dies ist eine geometrische konvergente Reihe; es ist

$$E = \frac{\varepsilon}{\alpha}[1 - (1 - \alpha \cdot n \cdot dl)^z] = \frac{\varepsilon}{\alpha}\left[1 - \left(1 - \frac{\alpha \cdot n \cdot l}{z}\right)^z\right] .$$

Hiernach ist die Emission einer Schichtdicke l in der Richtung von l eine Funktion des Produktes aus der Schichtdicke und der Zahl der lichterregenden Stöße in der Zeiteinheit. Bei sehr großer Schichtdicke, für $z = \infty$, wird die Emission

$$E = \frac{\varepsilon}{\alpha}$$

unabhängig von der Schichtdicke. Entwickeln wir die Potenz in der obigen Gleichung in eine Reihe und behalten nur die ersten Glieder bei, so ist

$$E = \frac{\varepsilon}{\alpha}\left[\alpha \cdot n \cdot l - \frac{(z-1)}{2z} \cdot \alpha^2 \cdot n^2 \cdot l^2\right]$$

oder

$$E = \varepsilon \cdot n \cdot l \cdot \left[1 - \frac{(z-1)}{2z} \cdot \alpha \cdot n \cdot l\right] = \varepsilon \cdot n \cdot l \left[1 - \frac{\alpha \cdot n \cdot l}{2}\right] .$$

Hiernach ist bei kleinem Werte von $n \cdot l$ die Emission bei konstanter Schichtdicke angenähert proportional der Zahl der Zusammenstöße in der Zeiteinheit oder bei konstantem n angenähert proportional der Schichtdicke. Bei konstanter Gasdichte und konstanter Geschwindigkeit der Ionen ist die Zahl der Zusammenstöße proportional der Zahl der lichterregenden Ionen in der Volumeneinheit.

§ 196. **Leuchten der positiven Lichtsäule des Glimmstromes.**[1] — In der ungeschichteten positiven Lichtsäule findet in allen Querschnitten Ionisierung statt; es ist darum überall die mittlere Geschwindigkeit der lichterregenden negativen Elektronionen und die Absorption ihrer kinetischen Energie groß; infolgedessen wird in allen Querschnitten das Gas zum Leuchten angeregt. In der geschichteten Lichtsäule ist die Gasdichte kleiner, die mittlere freie Weglänge der Ionen größer und darum die Absorption kinetischer Ionenenergie geringer. In dem dunklen Schichtende ist diese Absorption gering, da es von den negativen Elektronionen frei durchlaufen wird; in dem leuchtenden Schichtanfang ist die kinetische Ionenenergie und ihre Absorption groß. Der dunkle Zwischenraum zwischen Lichtsäule und Glimmlicht leuchtet deswegen nicht, weil in ihm die kinetische Energie der Ionen klein ist.

---

[1] E. GOLDSTEIN, W. A. **11.** 848. 1880. H. LAGARDE, A. Ch. Ph. **4.** 370. 1885. † A. J. ÅNGSTRÖM, W. A. **48.** 509. 1893. O. SCHOTT, ibid. **59.** 768. 1896. A. KALÄHNE, ibid. **65.** 831. 1898. † E. S. FERRY, Ph. R. **7.** 9. 1898. G. BERNDT, A. Ph. **12.** 1101. 1903. E. R. DREW, Ph. R. **17.** 321. 1903.

In der ungeschichteten Lichtsäule nimmt die Ionisation, also die Zahl der negativen Elektronionen proportional der Stromstärke zu, wenigstens in kleinen Variationsintervallen und in weiteren Röhren (§ 122). Gleichzeitig bleibt hierbei das Spannungsgefälle und damit die mittlere Ionengeschwindigkeit nahezu konstant. Darum muß nach den obigen Darlegungen die Leuchtintensität der ungeschichteten positiven Lichtsäule für nicht zu große Schichtdicke nahezu proportional der Stromstärke sein. Dies zeigt in der Tat die messende Beobachtung. Es ist indes leicht zu sehen, daß dieser Satz nur in beschränkten Grenzen gültig ist; daß er nur für den die geforderte Konstanz liefernden stationären Strom gilt, und daß in den bis jetzt hierüber vorliegenden Beobachtungen das Produkt aus der Zahl der Zusammenstöße und der Schichtdicke nicht groß gewesen ist. In der Tat ist bei niedriger Gasdichte die spez. Zahl negativer Elektronionen in der positiven Lichtsäule klein, verglichen mit der Zahl der neutralen Moleküle (§ 123).

Nach § 71 ist bei gleichem Gasdrucke und gleicher Stromstärke das Spannungsgefälle in der ungeschichteten positiven Lichtsäule in engen Röhren größer als in weiten; das gleiche gilt darum von der Geschwindigkeit der negativen Elektronionen. Aus diesem Grunde zeigen enge Röhren unter sonst gleichen Umständen eine stärker nach Blau gravitierende Intensitätsverteilung im Spektrum der positiven Lichtsäule als weite Röhren. Gibt man beispielsweise einer mit Stickstoff von geeignetem Drucke gefüllten Röhre zum Teil einen kleinen, zum Teil einen größeren Querschnitt, so leuchtet die positive Lichtsäule hier rötlich, dort bläulich.

Hält man die Stärke eines ungeschichteten Glimmstromes konstant und erniedrigt allmählich den Gasdruck, so nimmt im allgemeinen die Intensität des einzelnen Spektralbezirkes zu und außerdem wird das Verhältnis der Intensität kürzerer Wellen zu derjenigen längerer allmählich größer. Dies erklärt sich daraus, daß mit zunehmender freier Weglänge, obzwar das Spannungsgefälle abnimmt, die mittlere Ionengeschwindigkeit langsam wächst und eine Veränderung der spektralen Intensitätsverteilung nach sich zieht.

Als prozentisches Verhältnis der sichtbaren Strahlung zur Gesamtstrahlung hat sich für die positive Lichtsäule in Luft von 1 mm Druck der Wert 20 (nach Drew) ergeben; bei der Hefnerlampe ist diese Zahl 2,4. Jenes Verhältnis wächst mit sinkendem Drucke.

In der Säule des Lichtbogens ist die Zahl der Zusammenstöße, also das Produkt $n \cdot l$ groß. Hier gelten darum nicht mehr die einfachen obigen Gesetze, vielmehr kommt die Absorption ins Spiel. Die Verhältnisse sind hier auch aus dem Grunde komplizierter, weil die Temperatur im Querschnitte von innen nach außen stark variabel ist.

§ 197. **Leuchten der negativen Glimmschicht.**[1] — Der Kathodendunkelraum und die negative Glimmschicht grenzen aneinander, in beiden wird das Leuchten durch schnelle negative Elektronen (Kathodenstrahlen) erregt. Indes unterscheiden sie sich voneinander sowohl in der Intensität als in der Farbe ihres Leuchtens. Das Licht des Kathodendunkelraumes ist schwach und rein blau, dasjenige der Glimmschicht intensiv und rötlich blau; in dieser ist in der Regel auch das Bandenspektrum wahrzunehmen. Der Unterschied in der Intensität und dem Grade des Spektrums erklärt sich in folgender Weise.

Die von der Kathode kommenden schnellen Kathodenstrahlen durchlaufen zum größten Teil den Kathodendunkelraum frei; in der negativen Glimmschicht

---

[1] E. Goldstein, V. D. Ph. G. **2.** 142. 1900. W. Hittorf, P. A. **136.** 207. 1869; W. A. **21.** 95. 1884. E. Wiedemann, W. A. **20.** 764. 1883; **63.** 242. 1897. O. Lehmann, ibid. **11.** 693. 1880; **56.** 304. 1895. A. Schuster, Pr. R. S. **37.** 336. 1884. †N. Hehl, Diss. Erlangen 1901. P. Lewis, Ph. Z. **3.** 498. 1902. G. C. Schmidt, A. Ph. **12.** 622. 1903. †J. Stark, ibid. **13.** 375. 1904.

dagegen stoßen sie auf neutrale Moleküle. Hierbei entstehen bei deren Ionisierung (Freimachung negativer Elektronen) neue Strahlen, sekundäre Strahlen, von kleineren Geschwindigkeiten; diese kommen in der negativen Glimmschicht ebenfalls zum Zusammenstoß mit neutralen Molekülen. Rückwärts in den Dunkelraum können die Sekundärstrahlen nicht eindringen, da sie aus ihm durch die hier große elektrische Kraft zurückgeworfen werden (§ 70 und 142). Sowohl infolge der stärkeren Absorption der primären Strahlen als auch infolge des Hinzutretens der Sekundärstrahlen ist die Zahl der Zusammenstöße von Elektronionen mit neutralen Molekülen in der negativen Glimmschicht größer als im Kathodendunkelraume; darum muß dort die Leuchtintensität größer sein als hier. Außerdem kommen in der negativen Glimmschicht an den Sekundärstrahlen viel kleinere Geschwindigkeiten vor, als an den Primärstrahlen im Dunkelraume; folglich muß dort neben der hoch temperierten blauen Lichtstrahlung, herrührend von den schnellen primären Elektronionen, noch eine niedriger temperierte rötere Lichtstrahlung, herrührend von den langsameren sekundären Elektronionen, auftreten.

Ist diese Theorie richtig, so muß man künstlich auf folgende Weise einen Kathodendunkelraum herstellen können. Man erzeugt mit kleiner Spannung einen unselbständigen Querstrom (§ 109) in der negativen Glimmschicht. Infolge der elektrischen Konzentrationsänderung (§ 132) muß sich an der sekundären Kathode ein großer Spannungsabfall ausbilden; dieser muß die sekundären Kathodenstrahlen in der Glimmschicht am Eindringen in die unmittelbar an der sekundären Kathode liegende Gasschicht hindern und so hier eine geringere Leuchtintensität, einen „sekundären Dunkelraum“, erzeugen. Der Versuch bestätigt alle diese Folgerungen. Man kann an einer Querkathode schon bei 10 Volt sekundärem Kathodenfall einen Dunkelraum gewinnen; dies beweist, daß in der negativen Glimmschicht langsame Sekundärstrahlen vorkommen.

Auf Grund der bereits in § 154 besprochenen Zerstreuung der Kathodenstrahlen in Gasen erklären sich folgende Tatsachen. Bei konstantem Kathodenfall, also konstanter Kathodenstrahlgeschwindigkeit, ist die Leuchtintensität der negativen Glimmschicht in der Volumeneinheit um so kleiner, je geringer die Gasdichte ist: bei konstanter Gasdichte wächst sie mit dem Kathodenfalle. Speziell ist bei normalem Kathodenfall die Gesamtintensität der negativen Glimmschicht proportional der Stromstärke und unabhängig vom Gasdruck; da die Stromdichte nahezu proportional dem Gasdruck und die Basis der Glimmschicht proportional der Stromstärke ist, so ist demnach bei normalem Kathodenfall die Leuchtintensität der Volumeneinheit proportional der Stromdichte oder dem Gasdruck. Unter gleichen Umständen (Gasdruck, Kathodenfall, Stromdichte) leuchtet die Volumeneinheit in der negativen Glimmschicht verschiedener Gase um so intensiver, je stärker das betreffende Gas die Kathodenstrahlen zerstreut.

Die negative Glimmschicht und die positive Lichtsäule zeigen in der Regel eine verschiedene Gesamtfarbe; so leuchtet zwischen 10 und 1 mm Druck die positive Lichtsäule in Stickstoff oder auch in Luft rötlich, die negative Glimmschicht dagegen bläulich. Dieser Unterschied rührt daher, daß der Schwerpunkt der spektralen Intensitätsverteilung bei der Glimmschicht weiter nach Blau liegt. Dies erklärt sich aus dem Geschwindigkeitsunterschied der negativen Elektronionen hier und dort; während sie in der positiven Lichtsäule etwa 50 Volt frei durchlaufen, ist diese frei durchlaufene Spannungsdifferenz an der Kathode gleich dem Kathodenfalle, der mindestens mehrere hundert Volt beträgt. Durch Anwendung eines kleinen Kathodenfalles, also langsamer primärer und darum noch langsamerer sekundärer Strahlen kann man bei niedrigem Gasdruck die Farbe der positiven Schichten und der negativen Glimmschicht nahezu gleich machen.

§ 198. **Leuchten gemischter Gase.**[1] — Wir nehmen zunächst an, daß zwei Gase in einem Raumteile, in der positiven Lichtsäule oder in der negativen Glimmschicht, in einem bestimmten Verhältnis gemischt seien und daß dieses Verhältnis durch die elektrische Strömung nicht geändert werde. Unter dieser Voraussetzuug ergibt die Beobachtung folgendes. Das erste Gas, etwa Wasserstoff, sei zunächst bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Stromstärke allein vorhanden, es besitzt dann eine bestimmte Leuchtintensität; diese wird kleiner, wenn man zu ihm unter Konstanthaltung der Stromstärke einen kleinen Betrag eines zweiten Gases, etwa Quecksilberdampf, fügt. Mit dem Lichte des ersten Gases mischt sich dasjenige des zweiten; das Verhältnis der Intensitäten zweier Spektralbezirke der zwei Gase ist nicht gleich dem Verhältnis der Partialdrucke. Geringe Spuren eines Gases können in einem anderen die Lichtemission beträchtlich beeinflussen. So erniedrigen geringe Spuren von Quecksilberdampf die Lichtemission von Wasserstoff und Stickstoff; mit steigender Temperatur überwiegt in einem Gemisch von Gas und Quecksilberdampf die Leuchtintensität des Dampfes immer mehr diejenige des Gases, und bei etwa 200^0 sind in dem Spektrum des Gemisches die Linien des Gases neben denjenigen des Dampfes überhaupt nicht mehr wahrzunehmen. Geringe Mengen von Sauerstoff erniedrigen beträchtlich die Leuchtintensität des Stickstoffes. In Gegenwart von Wasserstoff und Stickstoff bei niedrigem Druck sind verhältnismäßig große Mengen von Helium und Argon nötig, damit ihre Spektra wahrnehmbar werden; umgekehrt sind Spuren von Wasserstoff und Stickstoff in Helium und Argon sichtbar. Allgemein läßt sich sagen: besitzt bei niedrigem Druck von zwei Gasen das erste schon in sehr kleiner Menge im anderen ein wahrnehmbares Spektrum, so ist das zweite im ersten nur bei Vorhandensein in großer Menge sichtbar. In Gemischen von Wasserstoff und Stickstoff tritt bei höheren Drucken nur das Spektrum des Wasserstoffs auf, dasjenige von Stickstoff tritt in Wasserstoff früher auf, als dasjenige von Sauerstoff. In einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff leuchtet zuerst jener.

Auch wenn im stromlosen Zustand das Verhältnis der Partialdrucke in einem Gemisch von Gasen räumlich konstant ist, so gilt dies doch nicht mehr während der elektrischen Strömung. Durch die Abscheidung von Ionen wird dieses Verhältnis an verschiedenen Punkten des durchströmten Gasgemisches geändert. Insbesondere ändert sich das Verhältnis an der Kathode; ist hier die Stromstärke der positiven Ionen des ersten Gases I_{p_1}, diejenige des zweiten I_{p_2}, so werden in der Zeiteinheit durch die Neutralisierung an der Kathode I_{p_1} neutrale Moleküle des einen Gases, I_{p_2} des anderen neu gebildet; infolgedessen kann an der Kathode der Partialdruck und damit das elektrische Leuchten des einen Gases überwiegen, während an der Anode das Umgekehrte der Fall sein kann[2] (§ 313). In Wasserstoff, dem etwas Quecksilberdampf beigemischt ist, sind bei mittlerer Stromstärke die der Kathode zugewandten Stirnflächen der positiven Schichten bläulich, in ihrem übrigen Teile sind diese rötlich gefärbt; im Spektrum überwiegt hier die Intensität der Wasserstoff-, dort der Quecksilberlinien. Bei

[1] A. WÜLLNER, P. A. **144.** 481. 1872; W. A. **34.** 353. 1888. B. v. LENGYEL, Lit.-Ber. aus Ungarn **3.** 177. 1878. † E. WIEDEMANN, W. A. **5.** 524. 1878. T. W. BEST, Manchester Proc. **26.** 102. 1887. N. COLLIE u. W. RAMSAY, Pr. R. S. **59.** 257. 1896. † P. LEWIS, W. A. **69.** 415. 1899; A. Ph. **2.** 447. 1900. E. NÉCULCÉA, Ecl. El. **28.** 206. 1901. A. DE GRAMMONT, C. R. **134.** 1048. 1205. 1902. W. CROOKES, El. **48.** 703. 1902. † G. BERNDT, A. Ph. **12.** 1101. 1903. E. WAETZMANN, Diss. Breslau 1904. — [2] F. BRAUN, W. A. **3.** 436. 1878. E. GOLDSTEIN, ibid. **12.** 261. 1881. J. J. THOMSON, Pr. R. S. **42.** 343. 1887; **58.** 244. 1895; Ph. M. (5) **31.** 321. 445. 1889; **49.** 404. 1900; Nat. **51.** 330. 1895; **52.** 454. 1895. E. WARBURG, W. A. **40.** 5. 1890. E. E. BALY, Ph. M. (5) **35.** 200. 1893; Pr. R. S. **57.** 418. 1895. H. KAYSER, Handb. d. Spektroskopie. Leipzig 1900. p. 199. MORRIS-AIREY, A. Ph. **1.** 466. 1900. A. GARBASSO, Arch. Gen. (4) **11.** 282. 1901.

großer Stromstärke verschwindet die vom Quecksilber herrührende bläuliche Färbung aus allen Schichten, mit Ausnahme der ersten, welche der Kathode am nächsten liegt; diese zeigt dafür in ihrer ganzen Ausdehnung die bläuliche Färbung des Quecksilbers.

§ 199. **Einfluß der Entladungsform.**[1] — Ein Gas von bestimmtem Druck sei in ein Gefäß mit zwei Elektroden eingeschlossen; an diese sollen zeitlich hintereinander verschiedene Stromquellen gelegt werden; man beobachtet dann für eine jede sowohl eine andere Gesamtintensität wie eine andere spektrale Intensitätsverteilung. Daß die verschiedenen Stromquellen, Hochspannungsbatterie, Induktorium, Kondensator, Wechselstrommaschine, Teslatransformator, HERTZsche Schwingungen, ein Gas bei gleichem Drucke in verschiedener Weise zum Leuchten anregen, ist zu erwarten. Denn dieses hängt ab von der Stromstärke und der Geschwindigkeit der negativen Elektronionen, beide Größen werden aber von den verschiedenen Stromquellen in verschiedenem Betrage und von den meisten noch dazu in zeitlicher Variation hervorgebracht. Die Unterschiede in der Lichtemission, welche verschiedene Stromarten in dem gleichen Gase zwischen den gleichen Elektroden hervorbringen, lassen sich ungezwungen erklären aus den Unterschieden in der optischen Dicke und in der elektrischen Temperatur. So ist z. B. für das Bogenspektrum eines Metalls in der Regel die optische Dicke größer, dagegen die elektrische Temperatur niedriger als für das Funkenspektrum; durch Verringerung der Stromstärke kann man das Bogen- dem Funkenspektrum ähnlicher machen.

Die Selbstentladung, mag sie als Spitzen-, Büschel- oder Glimmstrom erfolgen, ist immer mit einem elektrischen Leuchten verbunden; so vielgestaltig nun die räumliche Ausbreitung der Selbstentladung ist, ebenso formenreich sind die zugehörigen räumlichen Gebilde elektrischen Leuchtens. Dazu kommt noch, daß an der Oberfläche von Isolatoren besonders verwickelte und darum in ihrem Leuchten reich und eigenartig gegliederte Entladungserscheinungen zustande kommen; so lassen sich die LICHTENBERGschen Figuren nicht bloß durch das Schwefel-Mennigepulver sichtbar machen, schon bei ihrer Entstehung zeigen sie eine kongruente Leuchtfigur und lassen sich darum auf einer photographischen Platte fixieren.

§ 200. **Nachleuchten.**[2] — Das elektrische Leuchten der Gase, das der Gegenstand dieses Kapitels ist, entsteht unmittelbar daraus, daß die Elektronen eines Gasteilchens durch den Stoß eines Ions zu Schwingungen und damit zur Lichtstrahlung angeregt werden. Nun kann noch, unabhängig vom Stoß bewegter Ionen, Leuchten dadurch zustande kommen, daß chemische Umsetzungen an den Gasteilchen sich vollziehen. Hierauf ist wahrscheinlich das sogenannte Nachleuchten zurückzuführen, das in manchen Fällen noch einige Zeit nach Aufhören des elektrischen Stromes wahrzunehmen ist. Auch vermag es während des Stromdurchganges außerhalb der Strombahn in benachbarten stromlosen Räumen aufzutreten. In mäßig verdünntem Stickstoff, der Spuren von Sauerstoff enthält, umgibt das Nachleuchten als chamoisgelber Nebel die Bahn des Glimmstromes, wenn dieser in großer Stärke durch eine Kondensatorentladung hervorgebracht wird; sein Spektrum zeigt mehrere Banden, welche mit denjenigen des Stickstoffs übereinzustimmen scheinen. Auch mittels des elektrodenlosen Ringstromes läßt sich in

[1] J. STARK, A. Ph. **14.** 506. 1904. — [2] E. BECQUEREL, A. Ch. Ph. (3) **57.** 40. 1859. P. T. RIESS, P. A. **110.** 523. 1860. C. MORREN, C. R. **53.** 794. 1861; **68.** 1033. 1260. 1869; A. Ch. Ph. (4) **4.** 295. 1865; **19.** 180. 1870. E. SARASIN, P. A. **140.** 425. 1870; A. Ch. Ph. (4) **19.** 180. 1870. L. DE LA RIVE, A. Ch. Ph. (4) **19.** 191. 1870. H. HERTZ, W. A. **19.** 78. 1883. E. GOLDSTEIN, V. Ph. G. **1.** 16. 1883. †E. WARBURG, Arch. Gen. (3) **12.** 504. 1884; Ph. Z. **4.** 40. 1902; A. Ph. **10.** 180. 1903. J. J. THOMSON, Ph. M. (5) **32.** 335. 445. 1891. C. KIRN, W. A. **52.** 381. 1894. G. SÉGUY, C. R. **121.** 198. 1895. †P. LEWIS, A. Ph. **2.** 466. 1900. †J. BURKE, Ph. M. (6) **1.** 342. 455. 1901. H. F. NEWALL, Pr. Cambr. S. **9.** 295. 1901. J. STARK, Gött. Nachr. 1904. Heft 3.

Gegenwart von etwas Sauerstoff das Nachleuchten hervorbringen; dieses pflanzt sich hierbei aus dem Stromgefäß in die Ansatzröhren mit 1—2 m Geschwindigkeit fort. Auch tritt es im negativen Spitzenstrome in schwach sauerstoffhaltigem Stickstoff von atmosphärischem Druck auf (Warburg); auf die Spitze setzt sich nämlich in der Richtung des elektrischen Windes ein feiner Lichtpinsel; in diesem wird die chemische Veränderung, welche das Gas an der Spitze erlitten hat, unter Leuchten wieder rückgängig.

Das Nachleuchten in Luft läßt sich während des Durchganges des Glimmstromes durch Luft auf folgende Art (Stark) zur Beobachtung bringen. Man setzt an die Stromröhre unter Zwischenschaltung einer kurzen 5 mm weiten, 1 cm langen Röhre eine Kugel oder eine weitere Röhre an; an diese ist die Leitung zur Pumpe angeschlossen. An die Stromröhre ist in der Nähe einer Elektrode noch eine zweite Röhre angefügt, diese setzt sich in eine Kapillare fort; zwischen Röhre und Kapillare sitzt ein Hahn. Öffnet man diesen während des Stromdurchganges, läßt man also atmosphärische Luft durch die Kapillare in die Stromröhre und von dieser durch das Stromgebiet hindurch in das Ansatzgefäß strömen, so beobachtet man in diesem das grünlich gelbe Nachleuchten. Ein elektrisches Feld in dem Ansatzgefäß zwischen zwei Elektroden beeinflußt dieses Nachleuchten in keiner Weise; die Träger des Nachleuchtens besitzen also keine elektrische Ladung.

B. Röntgenstrahlen.

§ 201. **Natur[1] und Erzeugung[2] der Röntgenstrahlen.** — Oben in § 190 ist dargelegt worden, daß bei Beschleunigung eines elektrischen Elementarquantums Ausstrahlung elektromagnetischer Feldenergie erfolgt. Eine solche Beschleunigung und Ausstrahlung findet statt, wenn ein Ion auf ein Körperteilchen stößt. Die Länge des ausgestrahlten elektromagnetischen Impulses und die Länge der ausgestrahlten Lichtwelle ist um so kleiner, je größer die Geschwindigkeit des stoßenden Ions ist; um so größer ist gleichzeitig die ausgestrahlte Energiemenge.

Lassen wir nun ein Bündel von Kathodenstrahlen, also einen Schwarm gleich schneller negativer Elektronionen auf einen festen Körper, z. B. auf Gas oder Platin, auffallen, so müssen nach unserer Theorie von den Auftreffstellen der Kathodenstrahlen elektromagnetische Impulse oder elektromagnetische Wellen ausgehen. Haben die Kathodenstrahlen eine große Geschwindigkeit, etwa $^1/_3$ Lichtgeschwindigkeit, so müssen die von ihren Auftreffstellen ausgehenden Wellen eine sehr kleine

---

[1] E. Wiechert, Abh. phys.-ök. Ges. Königsberg 1896. p. 1; W. A. **59.** 283. 1896. G. Stokes, Pr. Cambr. S. **9.** 215. 1896; Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc. 1897. J. J. Thomson, Ph. M. (5) **45.** 172. 1898. A. Sommerfeld, Ph. Z. **1.** 105. 1899. Andere Theorien: D. J. van der Waals, F. 1896. p. 633. W. A. Michelson, Am. J. Sc. (4) **1.** 312. 1896. C. Raveau, J. Ph. (3) **5.** 113. 1896. C. Maltézos, C. R. **122.** 1115. 1474. 1533. 1896. D. A. Goldhammer, W. A. **57.** 635. 1896. J. J. Thomson, Pr. Cambr. S. **9.** 49. 1896. B. Walter, W. A. **66.** 74. 1898. C. H. Wind, ibid. **68.** 896. 1898. G. J. Stoney, Ph. M. (5) **45.** 532; **46.** 253. 1898. G. Sagnac, J. Ph. (3) **9.** 188. 1900. H. Hertz, Ph. Z. **4.** 848. 1903. — [2] † W. C. Röntgen, Würzb. B. 1895. p. 137; 1896. p. 11; W. A. **64.** 18. 1898. T. C. Porter, Nat. **54.** 149. 1896. J. L. Hoorweg, F. 1896. II. 632. D. J. van der Waals, F. 1896. II. 632. M. Knudsen, F. 1896. II. 633. S. Kalischer, Naturw. R. **11.** 259. 1896. Hagenbach-Bischoff, Arch. Gen. **2.** 519. 1896. A. Battelli, N. C. **3.** 129. 1899. J. Macintyre, Nat. **55.** 64. 1896. H. Haga, F. 1896. II. 632. F. Campanile u. E. Stromei, N. C. **4.** 5. 1896. A. Roiti, Rend. Linc. **5.** 156. 1896. G. Meslin, C. R. **122.** 776. 1896. R. W. Wood, Ph. R. **5.** 1. 1897. H. L. Callendar u. N. N. Evans, Nat. **56.** 674. 1897. N. Norton u. L. Lawrence, Nat. **55.** 460. 1897. A. A. C. Swinton, Pr. R. S. **61.** 222. 1897. Th. des Coudres, W. A. **66.** 65. 1898. A. Roiti, Ph. M. (5) **45.** 503. 1898. G. Molloy, Pr. Dublin Soc. **8.** 515. 1899. A. Remond, F. 1899. II. 798. † A. Winkelmann, A. Ph. **2.** 757. 1900. J. Trowbridge, Ph. M. **50.** 132. 1900; Ph. Z. **1.** 493. 1900. J. H. Gardiner, F. 1900. II. 676. R. v. Lieben, Ph. Z. **4.** 460. 1903.

Wellenlänge, dagegen eine sehr große Intensität haben. Zwar erfahren beim Auftreffen nicht alle Kathodenstrahlen die gleiche Beschleunigung, es werden gleichzeitig Wellen verschiedener Länge ausgesandt. Aber unter ihnen wird eine bestimmte Wellenlänge entsprechend der Geschwindigkeit der erzeugenden Kathodenstrahlen überwiegen.

Nun hat RÖNTGEN beobachtet, daß von den Auftreffstellen der Kathodenstrahlen neue Strahlen ausgehen. In diesen, den Röntgenstrahlen, haben wir nach der vorstehenden Theorie elektromagnetische Wellen von sehr kleiner Länge zu sehen. Wir können sie als ultraviolette Lichtstrahlen ansprechen, deren Wellenlänge noch kleiner ist, als diejenige der bis jetzt bekannten. In der Tat teilen sie mit den von LENARD (§ 24) nachgewiesenen ultravioletten Strahlen die Eigenschaft, ein Gas zu ionisieren und aus Metallen negative Elektronen frei zu machen. Auch hinsichtlich ihrer Absorption in Metallen verhalten sie sich, wie wir es für eine sehr kleine Wellenlänge zu erwarten haben. Als ein Charakteristikum der Röntgenstrahlen haben wir demnach die Geschwindigkeit der erzeugenden Kathodenstrahlen zu betrachten. Ein zweites Charakteristikum ist die Absorbierbarkeit; je schneller die Kathodenstrahlen sind, desto weniger werden die von ihnen erzeugten Strahlen absorbiert.

Die Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen ist proportional der Quadratwurzel aus der von ihnen frei durchlaufenen Spannungsdifferenz. Durchlaufen sie die ganze Elektrodenspannung frei, so können die von ihnen erzeugten Röntgenstrahlen in Zusammenhang gebracht werden mit der Elektrodenspannung. Wie wir zu erwarten haben, sind die Röntgenstrahlen um so weniger absorbierbar, je größer die erzeugende Elektrodenspannung ist. Schaltet man vor das Stromgefäß, in dem Röntgenstrahlen erzeugt werden sollen, eine Funkenstrecke (§ 104), so erhält man schon bei Drucken Röntgenstrahlen, bei welchen ohne die Funkenstrecke noch keine Strahlen außerhalb des Gefäßes auftreten. Und bei niedrigem Druck erhält man mit der Funkenstrecke weniger absorbierbare Strahlen als ohne dieselbe.

Insofern die Elektrodenspannung des Glimmstromes bei sonst konstanten Verhältnissen wieder abhängt vom Gasdrucke, tritt dieser ebenfalls in eine gewisse Beziehung zur Erzeugung der Röntgenstrahlen. Um wenig absorbierbare Strahlen zu erhalten, müssen wir die negativen Elektronionen eine große Spannungsdifferenz frei durchlaufen lassen. Zu diesem Zwecke haben wir ihre freie Weglänge groß zu machen; dies geschieht, indem wir das Gas verdünnen. Auf die freie Weglänge haben wir dann eine große Spannungsdifferenz zu legen, und hierzu ist ebenfalls niedriger Gasdruck notwendig (§ 74). Aus diesem Grunde sind die Röntgenstrahlen um so weniger absorbierbar, je kleiner der Gasdruck ist, bei dem sie unter sonst gleichen Umständen erzeugt werden. Indes ist dieser Zusammenhang zwischen Gasdruck und der Röntgenstrahlenart kein direkter; indem man durch Erhöhung der Stromstärke die Elektrodenspannung groß macht, kann man auch bei höheren Gasdrucken wenig absorbierbare Röntgenstrahlen gewinnen.

Verschiedene, selbst geometrisch kongruente Röntgenröhren geben, im allgemeinen verschiedenartige Röntgenstrahlen, auch wenn sie mit demselben Induktorium betrieben werden. Je niedriger der Gasdruck ist, bei desto höherer Elektrodenspannung geht durch sie die Entladung, desto größer ist die Geschwindigkeit ihrer Kathodenstrahlen, desto kleiner die Absorbierbarkeit ihrer Röntgenstrahlen. Röhren, welche mit hoher Elektrodenspannung arbeiten und wenig absorbierbare Strahlen liefern, heißen hart; Röhren, welche bei höherem Gasdrucke eine geringere Elektrodenspannung beanspruchen, heißen weich.

Finden in einem Röntgenrohre rasch hintereinander Entladungen bei verschiedenen Elektrodenspannungen statt (§ 107), so sind die ausgesandten Röntgenstrahlen inhomogen; es scheinen gleichzeitig verschieden stark absorbierbare Teile

in ihnen vorhanden zu sein. Ein inhomogenes Röntgenstrahlbündel macht man homogen, indem man es durch absorbierende Platten gehen läßt und so die stärker absorbierbaren Anteile beseitigt.

Solange von der Kathode her genügend schnelle Kathodenstrahlen auf einen festen Körper (Antikathode) treffen, solange sendet dieser Röntgenstrahlen aus. Die Dauer der Ausstrahlung[1] hängt ab von der Dauer der Entladung. Auch mit einem konstanten Strome aus einer Hochspannungsbatterie lassen sich Röntgenstrahlen erzeugen. In einem speziellen Falle ergab sich für ein Induktorium als Stromquelle die Emissionsdauer der Röntgenstrahlen zu $^1/_{800}$—$^1/_{1000}$ Sekunde.

§ 202. **Emission der Röntgenstrahlen.**[2] — Wie oben dargelegt wurde, entstehen die Röntgenstrahlen als elektromagnetische Impulse dadurch, daß Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Massenteilchen eine schnelle Variation ihres elektromagnetischen Feldes erfahren. Wie wir wissen, treffen die Kathodenstrahlen nicht bloß die Teilchen der obersten Schicht, sondern sie dringen dank ihrer kleinen Masse zum Teil durch die Lücken zwischen den Körpermolekülen ein und treffen auch auf die Teilchen tiefer liegender Schichten. Ein von genügend schnellen Kathodenstrahlen getroffener fester Körper sendet darum nicht bloß von den Teilchen seiner obersten Schicht, sondern auch aus den tiefer liegenden Schichten Röntgenstrahlen aus.

Als elektromagnetische Störungen im Äther breiten sich die Röntgenstrahlen von dem Körper, der von Kathodenstrahlen getroffen wird, nach allen Richtungen im Raume aus, ähnlich wie das Licht von einer glühenden Platinfläche.

Die Intensität der von einem Körper ausgesandten Röntgenstrahlen hängt von zwei Dingen ab, erstens von der zeitlichen Variation des elektromagnetischen Feldes, welches ein Kathodenstrahlteilchen von seiten des einzelnen Körperteilchens erfährt; zweitens hängt sie ab von der Zahl der Körperteilchen, welche in der Oberfläche des von Kathodenstrahlen getroffenen Körpers liegen. Je größer jene zeitliche Variation und je größer diese Zahl ist, desto größer ist auch die Intensität der ausgesandten Röntgenstrahlen; beide Faktoren sind aber von Körper zu Körper verschieden groß. In der nachstehenden Tabelle (nach ROITI) sind die Metalle nach wachsendem Emissionsvermögen für Röntgenstrahlen geordnet.

	Spez. Dichte	Atomgew.
Magnesium	1,74	24
Aluminium	2,67	27
Eisen	7,79	56
Kupfer	8,95	63
Zink	6,92	65
Silber	10,47	108
Kadmium	8,67	112
Platin	21,3	194
Blei	11,37	207

§ 203. **Versuche über die Wellennatur der Röntgenstrahlen.** — Von den Kathodenstrahlen unterscheiden sich die Röntgenstrahlen dadurch, daß sie keine negative Ladung mit sich führen und magnetisch und elektrisch nicht abgelenkt werden können.[3] Von den gewöhnlichen Lichtwellen unterscheiden sie

[1] A. ROITI, Rend. Linc. **5.** 243. 1896. E. T. TROUTON, Chem. News **74.** 175. 1896. H. MORIZE, C. R. **127.** 546. 1898. B. BRUNHES, ibid. **130.** 1007. 1900. E. COLARDEAU, Bull. Soc. Franc. de Phys. 1901. p. 113. — [2] W. C. RÖNTGEN, Würzb. B. **1896.** p. 11. † A. ROITI, Rend. Linc. (5) **5.** 185. 1886; Ph. M. (5) **45.** 503. 1898. CH. GUILLAUME, C. R. **123.** 450. 1896. A. BATTELLI, N. C. (4) **3.** 129. 1896. J. TROWBRIDGE, Am. J. Sc. (4) **1.** 245. 1896. W. KAUFMANN, V. Ph. G. **16.** 116. 1897. — [3] W. C. RÖNTGEN, Würzb. B. 1895. p. 137. J. PERRIN, A. Ch. Ph. (7) **11.** 496. 1897. J. v. GEITLER, W. A. **66.** 65. 1898. R. J. STRUTT, Pr. R. S. **66.** 75. 1900.

sich durch ihre viel kleinere Wellenlänge; deren Kürze ist der Grund, warum man bis jetzt eine Berechnung und Reflexion[1] der Röntgenstrahlen noch nicht sicher nachweisen konnte. Unter Umständen erhält man eine scheinbare Reflexion der Röntgenstrahlen; doch erklärt sich diese genügend aus der Sekundärstrahlung.

Den schlagenden Beweis für die Wellennatur der Röntgenstrahlen suchte man in der Feststellung einer Interferenz derselben. Man stellte zu diesem Zwecke Beugungsversuche[2] an. Es zeigte sich, daß eine punktförmige Quelle von Röntgenstrahlen von einem stark absorbierenden Körper ein scharf umrissenes Schattenbild auf einer photographischen Platte entwirft; doch darf hierbei der Abstand zwischen dem Körper und der seinen Schatten auffangenden Wand nicht zu klein sein, sonst macht die am Rande des Körpers entstehende Sekundärstrahlung den Umriß des Schattenbildes verschwommen. Läßt man ein Röntgenstrahlenbündel erst durch einen weiten, dann durch einen engen Spalt auf eine photographische Platte fallen, so zeigt diese nach dem Entwickeln dem Auge zwei Streifen. Diese beruhen indes auf einer optischen Täuschung. Es ist zwar eine Beugung der Röntgenstrahlen an einer undurchlässigen Körperkante theoretisch zu erwarten; indessen bringt diese nicht wie diejenige des gewöhnlichen Lichtes Maxima und Minima der Intensität im Schattenraume hervor, sondern lediglich einen mehr oder weniger schnellen seitlichen Abfall der Intensität. Läßt man Röntgenstrahlen durch einen sehr engen keilförmigen Spalt auf eine photographische Platte fallen, so zeigt das Spaltbild nach der Entwickelung an der Keilkante eine verwaschene Verbreiterung. Aus dieser haben HAGA und WIND die Impulsbreite der von ihnen verwendeten Röntgenstrahlen der Größenordnung nach berechnet. Sie fanden als Wellenlänge für eine stark absorbierbare Strahlenart 0,16 $\mu\mu$, für eine wenig absorbierbare Art 0,05 $\mu\mu$.

Eine Polarisation[3] der Röntgenstrahlen herzustellen oder nachzuweisen, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

§ 204. **Absorption der Röntgenstrahlen.**[4] — In der Absorption der Röntgenstrahlen drückt sich nicht die spezielle Art der Bindung der Elektronen

---

[1] W. C. RÖNTGEN, Würzb. B. 1895. p. 137. A. WINKELMANN u. R. STRAUBEL, W. A. **59.** 324. 1896. B. WALTER, Naturw. R. **11.** 485. 322. 1896. F. BEAULARD, C. R. **122.** 782. 1896. O. N. ROOD, Am. J. Sc. (4) **2.** 174. 1896. J. PUPIN, Science (N. S.) **3.** 538. 1896. M. GOUY, C. R. **122.** 1197; **123.** 43. 1896. A. SELLA u. Q. MAJORANA, Rend. Linc. **5.** 116. 1896. — [2] L. FOMM, W. A. **59.** 350. 1896. G. KÜMMELL, Abh. Naturf. Ges. Halle 1896. A. VOLLER, F. 1896. II. 656. M. GOUY, C. R. **123.** 43. 1896. G. SAGNAC, C. R. **122.** 783. 1896; **123.** 880. 1896; J. Ph. (3) **8.** 333. 1899. BUNGETZIANO, Ecl. El. **7.** 165. 1896. L. CALMETTE u. G. T. LHUILLIER, C. R. **122.** 877. 1896. P. G. TIDDENS, Bbl. **21.** 603. 1897. G. ERCOLINI, N. C. (4) **5.** 297. 1897. A. VOLLER u. B. WALTER, W. A. **61.** 95. 806. 1897. R. W. WOOD, Science (2) **5.** 585. 1897. M. MAIER, W. A. **68.** 903. 1899. †H. HAGA u. C. H. WIND, ibid. **68.** 884. 1899; A. Ph. **10.** 305. 1903. C. H. WIND, Bbl. **22.** 853. 1898; W. A. **68.** 896. 1899; **69.** 327. 1899. †A. SOMMERFELD, Ph. Z. **1.** 105. 1899; **2.** 53. 1900. B. WALTER, Ph. Z. **3.** 137. 1902. — [3] G. SAGNAC, C. R. **122.** 783. 1896. E. DORN, Abh. naturf. Ges. Halle **21.** 55. 1896. G. DE METZ, F. 1898. II. 824. L. GRAETZ, W. A. **65.** 453. 1898. R. BLONDLOT, C. R. **136.** 284. 735. 1903. R. J. STRUTT, Ph. M. **6.** 250. 1903. R. v. LIEBEN, Ph. Z. **4.** 469. 1903. — [4] W. C. RÖNTGEN, Würzb. B. 1895. p. 137. O. ZOTH, W. A. **58.** 344. 1896. A. WINKELMANN u. R. STRAUBEL, ibid. **59.** 324. 1896. B. WALTER, Naturw. R. **11.** 213. 1896. A. BATTELLI u. A. GARBASSO, C. R. **122.** 603. 1896. A. ROITI, Rend. Linc. **5.** 153. 1896. G. NANNES, F. 1891. II. 643. MC CLELLAND, Pr. R. S. **60.** 146. 1896. V. NOVAK u. O. SULC, Österr. Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 489. 1896. C. DOELTER, Naturw. R. **11.** 195. 220. 277. 1896. A. BUGUET und A. GASCARD, C. R. **122.** 457. 1896. J. WADDELL, Chem. News **74.** 298. 1896. E. VAN AUBEL, J. Ph. (3) **5.** 511. 1896. A. BLEUNARD u. LABESSE, C. R. **122.** 527. 1896. E. VILLARI, Rend. Nap. **2.** 102. 1896. E. SALVIONI, N. C. **5.** 63. 1897; F. 1897. II. 733. J. W. HUMPHREYS, Ph. M. (5) **44.** 401. 1897. †L. BENOIST, C. R. **124.** 146. 1897; J. Ph. (3) **10.** 653. 1901. A. VOLTA, N. C. **8.** 241. 1898; †J. J. THOMSON, Ph. M. **45.** 182. 1898; **10.** 431. 1899. C. HEYCOCK u. H. NEVILLE, Pr. Cambr. S. **9.** 417. 1898. †J. H. GLADSTONE u. W. HIBBERT, Chem. News **4.** 235. 1896; **78.** 199. 1898. A. HÉBERT und G. REYNAUD, F. 1899. II. 798. 799. M. CURRIOT, F. 1899. II. 798. G. SAGNAC,

des absorbierenden Körpers aus; sie ist eine additive Eigenschaft der kleinsten Teilchen der Körper; je größer die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit oder die Dichte eines Körpers ist, desto stärker absorbiert er die Röntgenstrahlen. Indem nämlich ein elektromagnetischer Impuls über ein Elektron hinwegzieht, erteilt er diesem einen Antrieb, eine gewisse kinetische Energie. Das Verhältnis von absorbierter zu einfallender Energie ist proportional der Länge des Impulses; je kleiner also die Länge des Impulses ist, desto weniger wird er absorbiert, und sie ist um so kleiner, je größer die Geschwindigkeit der erzeugenden Kathodenstrahlen ist.

Unter spez. Durchsichtigkeit eines Körpers für Röntgenstrahlen sei derjenige Bruchteil der einfallenden Intensität verstanden, welcher von der Einheit der Masse durchgelassen wird, wenn diese in Prismaform mit der Grundfläche 1 cm^2 von den Strahlen durchlaufen wird.

Die spez. Durchsichtigkeit eines Körpers für eine bestimmte Art von Röntgenstrahlen ist unabhängig von dem Aggregatzustande des Körpers. Sie ist beispielsweise für Eis und Wasser, für flüssiges und dampfförmiges Brom gleich groß.

Die spez. Durchsichtigkeit eines Körpers ist unabhängig von der Art der Atom- und Molekülgruppierung; so unabhängig von der Allotropie einfacher und der Polymerie zusammengesetzter Körper, von dem kristallinischen und amorphen Zustande.

Die spez. Durchsichtigkeit ist ferner unabhängig von der Art der chemischen Bindung der Atome. Die Durchsichtigkeit einer chemischen Verbindung ist gleich der Summe der Durchsichtigkeiten der in ihr enthaltenen Atomarten.

Die spez. Durchsichtigkeit eines Körpers für Röntgenstrahlen ist um so größer, je größer die Geschwindigkeit der erzeugenden Kathodenstrahlen ist. Zum Vergleich der Absorption verschiedener Körper diene das Äquivalent der Durchsichtigkeit. Hierunter sei verstanden die Masse eines Prismas in Dezigrammen, welches 1 cm^2 Grundfläche hat und, in der Richtung der dazu senkrechten Kante von Röntgenstrahlen bestimmter Art durchlaufen, von diesen den gleichen Bruchteil absorbiert wie ein bestimmtes als Absorptionsnormale gewähltes Prisma, beispielsweise ein Paraffinprisma von 7,5 cm Höhe.

Trägt man für die chemischen Elemente die Atomgewichte als Abszissen, die zugehörigen Äquivalente der Durchsichtigkeit als Ordinaten an, so erhält man eine Kurve von hyperbolischem Charakter; für verschiedene Röntgenstrahlenarten erhält man verschiedene derartige Kurven; diese nähern sich einer gleichseitigen Hyperbel um so mehr, je weniger absorbierbar die betreffende Röntgenstrahlenart ist. Die spez. Durchsichtigkeit eines chemischen Elementes für eine bestimmte Röntgenstrahlenart ist demnach eine Funktion des Atomgewichtes; sie ist um so größer, je kleiner das Atomgewicht ist. Emisson von Röntgenstrahlen unter auffallenden Kathodenstrahlen, Absorption von Röntgenstrahlen, Emission von Sekundärstrahlen unter auffallenden Röntgenstrahlen gehen bei den chemischen Elementen einander parallel; sie sind um so intensiver, je größer das Atomgewicht ist.

§ 205. **Sekundärstrahlen.**[1] — Durchlaufen Röntgenstrahlen einen beliebigen, gasförmigen, flüssigen oder festen Körper, so regen sie seine Teilchen zur Aus-

Ecl. El. **18.** 64. 1899. L. Blythswood und E. Marchant, Pr. R. S. **65.** 413. 1899. H. Boas, V. D. Ph. G. **1.** 242. 1899. Mc Clung und Intosch, Ph. M. **3.** 68. 1902. W. Spring, Rec. trav .chim. Pays-Bas **21.** 460. 1902. G. Holtersmark, A. Ph. **10.** 522. 1903.

[1] Literaturnachtrag zu § 28: A. Battelli u. A. Garbasso, N. C. **3.** 40. 1896; C. R. **122.** 603. 1896. A. Winkelmann u. R. Straubel, W. A. **59.** 324. 1896. R. Malagoli u. C. Bonacini, Rend. Linc. **5.** 327. 1896; **7.** 96. 203. 1898; **8.** 296. 1899. F. V. Dwelshauvers-Dery, Bull. de Belg. **31.** 482. 688. 1896. O. N. Rood, Am. J. Sc. (4) **2.** 174. 1896.

sendung einer neuen Strahlung an, der Sekundärstrahlung. Von dieser, ihrer ionisierenden Wirkung und ihrem Nachweis ist bereits oben § 28 die Rede gewesen. Hier sei noch Folgendes nachgetragen.

Die von den Röntgenstrahlen erregten Sekundärstrahlen gehen von allen Teilchen eines Körpers aus, die von primären Strahlen getroffen werden. Da sie stärker absorbierbar sind als die primären, so können aus einem festen und flüssigen Körper nur die Sekundärstrahlen der obersten Schichten in den angrenzenden Gasraum gelangen und auch hier wird ihre Ausbreitung durch die Absorption im Gase beschränkt. Ein von primären Röntgenstrahlen durchsetztes Metallblättchen sendet auf seiner Vorder- und seiner Rückseite Sekundärstrahlen in den angrenzenden Gasraum.

Je stärker ein Körper die primären Röntgenstrahlen absorbiert, desto intensiver ist die von ihm ausgegebene Sekundärstrahlung, so bei Platin intensiver als bei Zink und Aluminium. Der große Unterschied in dem Emissionsvermögen für Sekundärstrahlen gestattet, schon geringe Beimengungen anderer Metalle zu Aluminium nachzuweisen.

Die Sekundärstrahlen besitzen eine wechselnde Absorbierbarkeit je nach der Art der primären Strahlen; je weniger diese absorbierbar sind, desto kleiner ist auch der Absorptionskoeffizient der Sekundärstrahlen. Sie bestehen nicht aus einer einzigen homogenen Strahlenart. Sie zeigen zum Teil das Verhalten von stark absorbierbaren Röntgenstrahlen, auch kommen unter ihnen Kathodenstrahlen vor, nämlich Strahlen, die eine negative Ladung mit sich führen und magnetisch ablenkbar sind.

§ 206. **Wirkungen der Röntgenstrahlen.** — Die Erwärmung[1] eines Körpers durch Röntgenstrahlen läßt sich auf zweierlei Weise zeigen. Erstens kann man zu diesem Zwecke die TÖPLERsche Drucklibelle benützen. Man schließt mehrere Blätter Platinfolie in ein Glasgefäß ein, an dem eine Drucklibelle angebracht ist. Sowie Röntgenstrahlen auf die Platinfolie fallen, zeigt die Libelle einen, wenn auch sehr kleinen, so doch wahrnehmbaren Ausschlag. In einem bestimmten Falle berechnete sich auf Grund einer derartigen Bestimmung die Energiemenge, die in Form von Röntgenstrahlen von einer einzigen Induktoriumentladung aus einer Röhre gesandt wurde, zu 0,18—0,3 mg·cal. (DORN). Die zweite Methode benützt das Bolometer, indem sie Röntgenstrahlen auf einen dünnen, scheibenförmig aufgewickelten Platinstreifen fallen läßt und dessen Widerstandsänderung mißt. Die von einer einzigen Entladung (mittlere Dauer 10^{-5} sec.) aus einer Röntgenröhre austretende Röntgenstrahlenenergie ergab sich nach dieser Methode in einem bestimmten Falle zu 0,19 mg·cal. (RUTHERFORD und MC CLUNG).

Zu den chemischen Wirkungen[2] der Röntgenstrahlen ist die Ionisierung neutraler Teilchen zu rechnen. Eine indirekte chemische Wirkung der Röntgenstrahlen kommt dann zustande, wenn nicht sie selbst, sondern die von ihnen

---

B. WALTER, Naturw. R. **11.** 322. 485. 1896. F. BEAULARD, C. R. **122.** 782. 1896. M. J. PUPIN, Science (N. S.) **3.** 538. 1896. M. GOUY, C. R. **122.** 1197; **123.** 43. 1896. L. CALMETTE u. G. T. LHUILLIER, ibid. **122.** 877. 1896. A. SELLA u. Q. MAJORANA, Rend. Linc. **5.** 116. 1896. A. BUGUET, C. R. **125.** 702. 1897. P. VILLARD, ibid. **125.** 232. 1897. J. J. THOMSON, Pr. Cambr. S. **9.** 393. 1898. A. ROITI, Rend. Linc. **7.** 87. 1898. A. VOLTA, N. C. **8.** 241. 1898; **10.** 431. 1899. H. STRAUSS, F. 1899. II. 796. H. DUFOUR, Arch. Gen. **8.** 189. 370. 529. 1899; Ph. Z. **1.** 202. 1900. TH. GUILLOZ, C. R. **130.** 355. 1900. S. J. ALLEN, Ph. M. **3.** 126. 1902. G. HOLTERSMARK, A. Ph. **10.** 522. 1903. P. LANGEVIN, A. Ch. Ph. **28.** 433. 1903. R. v. LIEBEN, Ph. Z. **4.** 460. 1903. W. SPRING, Bull. de Belg. **1903.** 938.

[1] †E. DORN, W. A. **63.** 160. 1897; Ph. Z. **2.** 218. 1900. MOFFAT, Erlang. B. **30.** 70. 1898. K. SCHOEPS, Z. f. Naturw. **72.** 142. 1899. E. RUTHERFORD u. MC CLUNG, Ph. Z. **2.** 53. 1900; Ph. Tr. **196.** 25. 1901. F. LEININGER, Ph. Z. **2.** 691. 1901. — [2] F. STREINTZ, F. 1896. II. 663. S. GUGGENHEIMER, Arch. Gen. **5.** 222. 1898. K. ZICKLER, E. Z. **17.** 232. 1896. P. VILLARD, C. R. **128.** 237. 1899; **129.** 882. 1899. J. PRECHT, Ph. Z. **1.** 48. 56. 1899. F. NIPHER, F. 1900. II. 674.

bewirkte Sekundärstrahlung oder die von ihnen ausgelöste Fluoreszenz eine chemische Umsetzung in einem Körper bewirkt. Die Röntgenstrahlen vermögen die photographische Platte zu schwärzen; ob dies eine direkte oder indirekte Wirkung ist, steht noch nicht fest. Je weniger die Röntgenstrahlen absorbierbar sind, desto weniger schwärzen sie die photographische Platte.

Läßt man intensive stark absorbierbare Röntgenstrahlen längere Zeit auf eine Stelle des menschlichen Körpers wirken, so stellt sich nach einiger Zeit eine nur langsam heilende Entzündung der betreffenden Stelle ein.

Zu den optischen Wirkungen der Röntgenstrahlen ist die Erregung von Sekundärstrahlen zu zählen, soweit diese ultraviolettes Licht sind. Eine Reihe von chemischen Verbindungen wird durch auftreffende Röntgenstrahlen zu Fluoreszenz veranlaßt; genannt seien Baryum-, Kalium- und Magnesiumplatincyanür; auch Glas wird etwas, besonders bei tiefen Temperaturen, zum Leuchten erregt. Wie die ultravioletten, so vermögen auch die Röntgenstrahlen gewissen Körpern die Fähigkeit der Thermolumineszenz[1] zu erteilen.

Im gut ausgeruhten menschlichen Auge bringen die Röntgenstrahlen im Dunklen eine schwache Lichtempfindung[2] hervor. Läßt man ein dünnes, paralleles Röntgenstrahlenbündel von vorn durch die Linse in das Auge fallen, so hat man die Empfindung eines Lichtfleckes; läßt man sie seitlich durch die Schläfe in den Augapfel treten, so daß die Netzhaut zweimal von ihnen getroffen wird, dann empfindet man zwei Lichtflecke.

C. *Elektrisches Leuchten fester Körper.*

§ 207. **Ursachen des elektrischen Leuchtens fester Körper.** — In welcher Weise feste Körper durch schnell bewegte Ionen eines Gases zum Leuchten erregt werden, ist noch nicht aufgehellt. Vor allem dürften chemische Vorgänge bei der Elektrolumineszenz fester Körper eine große Rolle spielen. Aus chemischen Umsetzungen dürfte sich auch die bei den meisten elektrolumineszierenden Körpern auftretende Erscheinung der Ermüdung erklären. Die Leuchtintensität eines Körpers, der von Kathodenstrahlen getroffen wird, nimmt nämlich mit der Zeit ab. Und erwärmt man derartige Körper, die längere Zeit Kathodenstrahlen ausgesetzt waren, so beginnen sie für kurze Zeit weit unter der Temperatur zu leuchten, bei welcher sie in ihrem gewöhnlichen Zustande zu leuchten anfangen. Es scheint hierbei eine bei der Elektrolumineszenz eingetretene chemische Umsetzung rückgängig zu werden.

§ 208. **Elektrolumineszenz durch Kathodenstrahlen.**[3] — Viele feste Körper besitzen die Eigenschaft, unter auftreffenden Kathodenstrahlen zu leuchten. So fluoresziert gewöhnliches Natronglas gelbgrün, Bleiglas blau. Eine große Anzahl von den sogenannten festen Lösungen wird von den Kathodenstrahlen zum Leuchten erregt; ein geringer Zusatz einer Substanz zu einer zweiten vermag hierbei große Änderungen in der Leuchtintensität hervorzubringen. Dies zeigt

[1] W. Hoffmann, W. A. **60.** 269. 1896. J. Borgmann, C. R. **124.** 895. 1897. — [2] W. Brandes, B.B. 1896. p. 547. G. Dariex u. de Rochas, C.R. **122.** 458. 1896. †E. Dorn, F. 1897. II. 737; W. A. **64.** 620. 1898; **66.** 1171. 1898. G. Cowl u. E. Dorn, F. 1897. II. 737. G. Bardet, C. R. **124.** 1388. 1897. W. Brandes u. E. Dorn, W. A. **60.** 478. 1897. W. C. Röntgen, ibid. **64.** 18. 1898. H. Strauss, F. 1899. II. 796. †F. Himstedt u. A. Nagel, A. Ph. **4.** 531. 1901. — [3] J. Plücker; W. Hittorf; W. Crookes, Ph. Tr. 1879; 1883; 1885. E. Goldstein, B. B. 1876. p. 28; 1879; 1900. p. 818; W. A. **11.** 832. 1880; **12.** 102. 1881. E. Wiedemann, W. A. **9.** 158. 1880. P. Lenard, ibid. **51.** 225. 1895. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, ibid. **54.** 604. 1895; **56.** 209. 1895. A. A. C. Swinton, Pr. R. S. **61.** 79. 1897; **65.** 115. 1899. W. Arnold, W. A. **61.** 314. 189. G. C. Schmidt, ibid. **60.** 745. 1897; A. Ph. **9.** 703. 1902. A. Schmauss, Ph. Z. **3.** 85. 1901. P. Lenard, A. Ph. **12.** 558. 1903. A. Wehnelt, V. Ph. G. **5.** 423. 1903.

die nachstehende Tabelle (nach E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT); das Zeichen x bedeutet hierbei eine Spur einer Substanz

Substanz	Fluoreszenzfarbe
Reines $CaSO_4$	schwach orange
$CaSO_4 + xMnSO_4$ . .	hellgrün
Reines $SrSO_4$	phosphoresziert nicht
$SrSO_4 + xMnSO_4$ . .	hellrot
Reines $MgSO_4$	rot
$MgSO_4 + 1\%\ MnSO_4$.	kräftig dunkelrot
Reines $CaFl_2$	schwach blau
$CaFl_2 + xMnFl_2$ . . .	kräftig grün

Als feste Lösungen in Zinksulfid leuchten die Sulfide von Li, Cr, Cd grün, die Wolframate der Erdalkalien leuchten blau. Anorganische Uransalze leuchten grün, am besten Uranylfluorammonium. Von organischen Körpern elektrolumineszieren: Hämatoxylin schwach rot, Resorcin weiß, Äskulin blau u. s. w.

Das Spektrum elektrolumineszierender Körper ist in der Regel kontinuierlich; doch liefern die seltenen Erden, so Yttrium, unter auffallenden Kathodenstrahlen ein Spektrum, das aus einzelnen Banden besteht.

In den meisten Fällen ist das Licht elektrolumineszierender Körper nicht polarisiert. Einige Krystalle, z. B. Zinnstein und Hyazinth, senden indes unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen polarisiertes Licht aus.

Bei großer Strahldichte wird Thüringer Glas noch bei 260, Uranglas bei 670, Zinksulfid bei 145 Volt Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen zur Lumineszenz angeregt (WEHNELT).

§ 209. **Elektrolumineszenz durch Kanalstrahlen.**[1] — Auch Kanalstrahlen vermögen gewisse feste Körper zum Leuchten zu erregen. Magnesiumoxyd, das durch Verbrennen des Metalls erhalten wird, leuchtet unter ihrem Stoße lebhaft rot, Kadmiumoxyd grün, Zinkoxyd (durch Verbrennen gewonnen) intensiv grün, Aluminiumoxyd bräunlich und unter Umständen blau. Das bräunliche Leuchten zeigen auch oxydierte Aluminiumkathoden, wo sie von Kanalstrahlen getroffen werden.

Die Farbe des Leuchtens, zu welchem Natronglas von Kanalstrahlen angeregt wird, hängt ab von der Art der Gasfüllung. In reinem Wasserstoff ist sein Leuchten grün, in Quecksilberdampf braunrot, in Sauerstoff braun. In Luft erhält man gleichzeitig grünes und braungelbes Leuchten; durch ein transversales elektrisches Feld werden die Strahlen, welche das grüne Leuchten hervorbringen, viel stärker abgelenkt als die anderen.

Die Kanalstrahlen erregen im allgemeinen den gleichen Körper zu anderer Fluoreszenz als die Kathodenstrahlen. So leuchtet $ZnSO_4 + 1\%\ MnSO_4$ unter auffallenden Kathodenstrahlen rot, unter Kanalstrahlen rot, gelb, grün und blau. Die Intensität der Fluoreszenz, welche Kanalstrahlen hervorbringen, nimmt im allgemeinen mit der Zeit ziemlich rasch ab, wahrscheinlich infolge chemischer Zersetzung. Während in dem Fluoreszenzlicht, das Kathodenstrahlen hervorbringen, im allgemeinen eine Farbe vorherrscht, ist dies bei der Fluoreszenz durch Kanalstrahlen nur im Anfang der Fall; nach kurzer Zeit wird sie weißlicher, indem alle Farben des Spektrums auftreten.

III. Chemische Wirkungen.

§ 210. **Chemische Wirkungen im Gasinnern.**[2] — In Gasen, die von einem Spitzen-, Büschel-, Glimm- oder Bogenstrome durchflossen werden, ist eine große

[1] W. ARNOLD, W. A. **61.** 314. 1897. W. WIEN, A. Ph. **8.** 252. 1902; Ph. Z. **3.** 440. 1902. E. GOLDSTEIN, A. Ph. **8.** 101. 1902; V. D. Ph. G. **4.** 229. 1902. G. C. SCHMIDT, A. Ph. **9.** 703. 1902; **13.** 622. 1904. J. TAFEL, ibid. **11.** 613. 1903. — [2] PRIESTLEY, Ph. Tr. **75.** 21. 1785 (Salpetersäure). CAVENDISH, ibid. **75.** 374. 1785 (Salpetersäure).

Anzahl von chemischen Wirkungen beobachtet worden; wie weit sich an ihnen die chemische Eigenart der Ionen und die durch die Strömung verursachte Temperaturerhöhung beteiligen, ist noch nicht klargestellt. Es lassen sich folgende Gruppen von chemischen Wirkungen in Gasen unterscheiden.

In einer Anzahl von chemisch zusammengesetzten Gasen bringt die elektrische Strömung eine Zersetzung in atomärmere Moleküle hervor. So wird Wasserdampf von dem elektrischen Funken in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff. Auch viele organische Dämpfe werden zum Teil unter Ausscheidung von Kohle durch die selbständige elektrische Strömung zersetzt.

Umgekehrt kann die elektrische Strömung eine chemische Verbindung zwischen gemischten Gasen veranlassen. So führt der Funke durch Knallgas zur Bildung von Wasserdampf, in einem Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff veranlaßt er die Bildung von verschiedenen Oxyden des Stickstoffes.

Indem die Strömung durch ein Gemisch zweier Gase gleichzeitig Zersetzung und Verbindung zwischen den Zersetzungsprodukten veranlaßt, hat sie eine doppelte chemische Umsetzung zur Folge. Dies ist beispielsweise in einem Gemisch von Stickstoff und Wasserdampf, von Stickstoff und Kohlenwasserstoff der Fall.

Endlich vermag die elektrische Strömung durch ein Gas den allotropischen Zustand einiger Körper zu ändern. Bekannt ist die teilweise Verwandlung durchströmten gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon. Diese Wirkung bringt der Spitzen- und Glimmstrom sowie der Funke hervor. Weißer Phosphor, der von der positiven Lichtsäule oder der negativen Glimmschicht berührt wird, verwandelt sich in die rote Modifikation.

A. Volta, Coll. delle opere **3.** 133 (Knallgas). E. Frémy u. F. Becquerel, A. Ch. Ph. **35.** 82. 1852 (Ammoniak). Quet, C. R. **46.** 903. 1858 (Leuchtgas). F. L. Perrot, ibid. **47.** 351. 1858; A. Ch. Ph. **61.** 161. 1861 (Salpetersäure). C. Morren, C. R. **48.** 342. 1859 (Acetylen). H. Buff u. A. W. Hofmann, A. Ch. u. Pharm. **113.** 129. 1860 (Chlorwasserstoff). M. Berthelot, C. R. **54.** 640; **55.** 136. 1862 (Acetylen); **67.** 1188. 1868 (Sumpfgas); **85.** 173. 1877 (Stickstoff); **86.** 277. 1878 (Überschwefelsäure); **88.** 50. 1874 (Knallgas); **126.** 561. 567. 609. 616. 671. 681. 691. 775. 1898 (Verschiedene chemische Wirkungen, insbesondere auf organische Substanzen); **131.** 772. 1900 (Zusammenfassung); A. Ch. Ph. (4) **9.** 418. 1866 (Kohlenoxyd und Wasserstoff); **30.** 431. 1873 (Acetylen). C. F. Schönbein, A. Ch. Ph. **67.** 371. 1862 (Stickstoff, Wasserdampf). R. Böttger, Erdm. Journ. **90.** 34. 1863 (Antimonwasserstoff). J. M. Seguin, A. Ch. Ph. (3) **69.** 104. 1863 (Acetylen, Leuchtgas). W. Hittorf, P. A. **126.** 222. 1865 (Phosphor). C. G. Williams, Pr. R. S. 1868 (Chlorkohlenstoff, Wasserstoff). J. S. Gassiot, Rep. Brit. Ass. 1869. p. 46. K. Hofmann, Chem. Ber. **4.** 204. 244. 1871 (Phosphorwasserstoff, Kohlensäure). Chabrier, C. R. **75.** 484. 1872. du Moncel, ibid. **76.** 1015. 1872 (Wasserstoff, Schwefel). A. W. Wright, Am. J. Sc. **4.** 26. 1872. P. u. A. Thénard, C. R. **74.** 1280; **75.** 118. 1735. 1872; **76.** 517. 983. 1048. 1508. 1873; **78.** 219. 1874 (Acetylen, Phosphorwasserstoff, Methylalkohol). H. Herwig, P. A. **148.** 44. 1873 (Knallgas). P. de Wilde, Chem. B. **7.** 357. 1874 (Acetylen). A. Geissler und Schrötter, P. A. **152.** 171. 1874 (Phosphor). D. C. Brodie, Ph. Tr. **164.** 83. 1874; Ph. M. (4) **47.** 309. 1874 (Kohlensäure). G. Salet, Mondes **39.** 173. 1876 (Stickstoffnatrium). P. Hautefeuille u. P. Chappuis, C. R. **92.** 80. 134. 1881 (Übersalpetersäure); **98.** 626. 1884 (Sauerstoff, Chlor). P. P. Déhérain u. L. Maquenne, ibid. **93.** 895. 1021. 1881 (Wasserdampf, organische Gase, Stickstoff). L. Maquenne, ibid. **96.** 63. 1883 (Ameisensäure). N. v. Klobukow (Äthyläther). K. R. Johnson, Chem. News **48.** 253. 1883 (Stickstoff). H. Rainy, Pr. Edinb. Soc. 1883/84. p. 756 (Leuchtgas). Figuier, C. R. **98.** 1575. 1884 (verschiedene Gemenge); **100.** 374. 1886 (Grubengas, Stickstoff). H. Moissan, ibid. **99.** 970 1884 (Fluorphosphor). A. Destrem, ibid. **99.** 138. 1884 (Benzol, Toluol, Anilin). A. Pizzarello, ibid. **10.** 56. 1886 (Alkohol). J. J. Thomson u. R. Threfall, Pr. R. S. **40.** 329. 1886 (Stickstoff). Fabingi, Bbl. **11.** 373. 1887 (Leuchtgas). E. H. Cook, Chem. News **58.** 130. 1888 (Stickoxyd, Wasser). P. Schützenberger, C. R. **111.** 14. 1890 (Kohlenoxyd, Stickstoff). B. Lepsius, Chem. Ber. **23.** 1637. 1890. F. v. Lepel, W. A. **46.** 319. 1892 (Oxydation des Stickstoffs). C. Ludeking, Ph. M. (5) **33.** 521. 1892. E. Warburg, W. A. **54.** 727. 1895 (Reduktion und Oxydation von Bleioxyd). Lord Rayleigh, Journ. Chem. Soc. 1897. p. 181 (Untersalpetersäure).

Im Anschluß an die chemischen Wirkungen im Gasinnern sei hier die Erscheinung der Selbstevakuation eines stromdurchflossenen Gefäßes besprochen. Eine elektrische Strömung kann in zweierlei Weise die Menge eines von ihr durchströmten Gases verändern.[1] Erstens kann sie durch Erwärmung aus den Elektroden, insbesondere aus der Kathode okkludierte Gase frei machen und so die Menge des vorhandenen Gases vermehren. Zweitens kann umgekehrt eine elektrische Strömung einen Teil des durchströmten Gases zum Verschwinden bringen; dadurch erniedrigt sie den Gasdruck im Gefäße mit der Zeit von selbst. Diese Selbstevakuation tritt dann unvermindert zutage, wenn einmal der Prozeß der Gasentwickelung aus den Elektroden beendigt ist; ferner macht sie sich um so mehr geltend, je niedriger der Gasdruck ist. Sie dürfte in erster Linie auf chemische Wirkungen zwischen dem Gase einerseits und den Elektroden und Glaswänden andererseits zurückzuführen sein. Es zeigt sich nämlich, daß die Selbstevakuation von der Sorte des Glases der Gefäßwand abhängt; sie ist am stärksten bei Natron-, schwächer bei Blei-, am geringsten bei Jenaglas. Ferner ist sie in Wasserstoff viel geringer als in Sauerstoff und Stickstoff.

§ 211. **Die elektrische Ozonisierung des Sauerstoffs.**[2] — Über die elektrische Ozonisierung des Sauerstoffs sind bis jetzt hauptsächlich durch die Untersuchungen Warburgs folgende Resultate erhalten worden.

Der Sauerstoff wird durch eine leuchtende selbständige Strömung ozonisiert, so durch den positiven und negativen Spitzen-, durch den Büschel- und den Glimmstrom. Dieser kann ohne Metallelektrode in Sauerstoff oder Luft zwischen zwei dielektrischen Oberflächen, hergestellt werden, die vorübergehend beim Laden und Entladen als Elektroden dienen; so besteht der Siemensgenerator aus zwei konzentrischen Glasröhren, deren abgewandte Seiten mit Stanniol belegt und mit den Polen eines Induktoriums oder hochgespannten Wechselstromes verbunden sind, während durch den ringförmigen Zwischenraum der zu ozonisierende Sauerstoff geleitet wird.

Die elektrische Ozonisierung des Sauerstoffs scheinen die schnellen negativen Elektronionen (Kathodenstrahlen) hervorzubringen, in der selbständigen Strömung sei es in direkter Wirkung, sei es mittels des von ihnen erregten ultravioletten Lichtes. Es geht nämlich Ionisierung, Leuchten und Ozonisierung immer Hand in Hand.

Die elektrische Strömung übt nicht bloß eine ozonbildende Wirkung auf den Sauerstoff aus, sondern auch eine zerstörende Wirkung auf das Ozon. Führt man darum aus dem Stromgebiet das Ozon nicht weg, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der ozonisierenden und der desozonisierenden Wirkung her; die Ozonmenge kann ein gewisses Maximum nicht übersteigen. Bei kleiner Stromstärke ist für den negativen Spitzenstrom der maximale Ozongehalt ungefähr dreimal so groß als für den positiven; die ozonisierende Wirkung ist nämlich

---

[1] J. Plücker, P. A. **104.** 113. 1858; **105.** 67. 1858; **107.** 497. 638. 1859. Lockyer, C. R. **89.** 514. 1879. W. Spottiswoode, Pr. R. S. **33.** 453. 1882. P. Smyth, Edinb. Trans. **30.** 93. 1882; Nat. **31.** 314. 1885; Chem. News **60.** 223. 1889. W. de la Rue u. H. W. Müller, Ph. Tr. **174.** 477. 1883. J. Parry, Nat. **45.** 253. 1892. H. F. Newall, Pr. R. S. **57.** 346. 1895. L. Troost u. M. Ouvrard, C. R. **121.** 394. 1895. F. Sestini, N. C. **3.** 65. 1896. H. L. Callendar, Nat. **56.** 624. 1897. A. Garbasso, Arch. Gen. (4) **11.** 282. 1901. †R. S. Willows, Ph. M. (6) **1.** 503. 1901. O. Lehmann, A. Ph. **7.** 1. 1902. — [2] W. Siemens, P. A. **102.** 66. 120. 1857. C. L. Berthelot, A. Ch. Ph. **10.** 51. 1876; **12.** 448. 1877. Jean, C. R. **61.** 995. 1865. A. Houzeau, C. R. **70.** 1286. 1870; **76.** 1203. 1873; A. Ch. Ph. **22.** 154. 1871. G. Meissner, Gött. Nachr. **16.** 1. 1871. Wright, P. A. **152.** 162. 1874. Leeds, Bbl. **4.** 150. 1880. P. Hautefeuille und P. Chappuis, C. R. **94.** 646. 1882. J. J. Thomson u. R. Threlfall, Pr. R. S. **40.** 340. 1886. P. Bachmetjew, Bbl. **14.** 315. 1890. E. Bichat u. A. Guntz, A. Ch. Ph. **19.** 135. 1890. W. Shenstone, W. Ramsay und J. T. Cundall, Chem. News **6.** 284. 1893. E. Andreoli, Z. Elch. **4.** 124. 1897. †E. Warburg, B. B. 1900. p. 712; A. Ph. **9.** 781. 1902; V. Ph. G. **5.** 386. 1903; **13.** 464. 1904. A. Gray, A. Ph. **13.** 477. 1904.

ungefähr das dreifache derjenigen des positiven Spitzenstromes, während die desozonisierende für beide nahezu gleich ist. Die spontane Desozonisierung ist viel kleiner als diejenige im elektrischen Strome.

Die vom negativen Spitzenstrome pro Coulomb neu gebildete Ozonmenge ist bei gleicher Stromstärke unabhängig von der Elektrodenspannung und vom Metall der Anode; sie sinkt langsam mit wachsender Stromstärke; sie beträgt bei 29,1 Mikroampère 0,0431 g/Coul., bei 94,2 Mikroampère 0,0370 g/Coul. Die vom positiven Spitzenstrome pro Coulomb gebildete Ozonmenge ist bei kleiner Stromstärke kleiner als die vom negativen gelieferte; sie wird aber bei Ausbildung eines Büschels an der positiven Spitze größer. Die mit einem Siemensgenerator in einem Falle gebildete Ozonmenge betrug 0,26 g/Coul.

Die bei der elektrischen Ozonisierung pro Gramm Ozon aufgewendete elektrische Energie ist beträchtlich größer als die bei der Bildung von 1 g absorbierte Wärmemenge.

§ 212. **Chemische Wirkungen im Gase an den Elektroden.** — Es ist bereits oben von der elektrolytischen Abscheidung an den Elektroden die Rede gewesen. In elektrisch durchströmten Gasen ist an den Elektroden schon eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden, welche sich im Sinne einer Elektrolyse deuten lassen. Indes ist ihre quantitative Deutung nicht sicher, da an den Elektroden zumeist sekundär verwickelnde Wirkungen auftreten.

Läßt man längere Zeit den elektrischen Funken durch Wasserdampf schlagen und saugt von jeder Elektrode den Dampf ab, so ergeben sich folgende Resultate.[1] Bei kurzen Funken erscheint an der Anode der Wasserstoff im Überschuß, an der Kathode der Sauerstoff. Bei langen Funken ist das Umgekehrte der Fall. Hierzu sei bemerkt, daß kurze Funken kurz dauernde Lichtbögen sind und darum die Anode stärker erwärmen als die Kathode; lange Funken dagegen sind Glimmströme und erwärmen die Kathode stärker als die Anode.

Unter dem Einfluß des Glimmstromes bilden sich an Natrium- oder Kaliumkathoden[2] in Stickstoff bezw. Wasserstoff die Verbindungen NK_3 und NNa_3 bezw. HK und HNa.

Wie am Glimmstrom, so sind auch am Lichtbogen[3] Beobachtungen angestellt worden, welche für eine Abscheidung von Ionen an den Elektroden sprechen; aber auch hier ist die quantitative Deutung nicht sicher. So erklärt sich der größere Gewichtsverlust der Anode wohl in erster Linie aus der höheren Temperatur der Anode (vgl. § 89). Wie die spektroskopische Untersuchung ergeben hat, zeigen verschiedene Querschnitte des Lichtbogens verschiedene Intensitätsverhältnisse in dem Leuchten der vorhandenen Gase und Dämpfe. Vor allem unterscheiden sich die an den Elektroden liegenden Dampfschichten. Im allgemeinen sind die Metalllinien an der Kathode intensiver als an der Anode, die Kohlenbanden stärker an der Anode. Die stark elektropositiven Metalle, wie Ca, K, Al, Ba, Na, leuchten am intensivsten an der Kathode, C, Si, Mn an der Anode; Ti, Fe, Cu sind überall gleich lichtstark.

§ 213. **Chemische Wirkungen auf die Elektrodenoberfläche.**[4] — Läßt man durch Jodwasserstoff einige Zeit den Funken zwischen Kupferelektroden

---

[1] F. L. Perrot, C. R. **42.** 351. 1858; A. Ch. Ph. **61.** 161. 1861. J. J. Thomson, Pr. R. S. **53.** 90. 1893. — [2] K. Mey, A. Ph. **11.** 127. 1903. — [3] Silliman, W. R. Grove, Ph. M. **16.** 478. 1840. L. de la Rive, P. A. **54.** 56. 1841; **60.** 385. 1843; **76.** 279. 1849. H. Fizeau u. L. Foucault, P. A. **63.** 476. 1844. J. G. S. van Breda, ibid. **70.** 326. 1846. C. Despretz, C. R. **28.** 757; **29.** 48. 709. 1849. C. Matteucci, ibid. **30.** 201. 1850. J. Plücker, P. A. **105.** 70. 1858. H. Herwig, ibid. **149.** 521. 1873. C. F. P. Wächter, W. A. **17.** 926. 1882. E. Thomson, Electrical World **17.** 166. 1891. H. Moissan, C. R. **116.** 1429. 1893. S. P. Thompson, Z. Elch. **2.** 548. 1896. A. Secchi, C. R. **77.** 173. 1873. N. Lockyer, Ph. Tr. **163.** 253. 1873. L. Thomas, C. R. **119.** 728. 1894. C. W. Baldwin, Ph. R. **3.** 370. 448. 1895. A. L. Foley, ibid. **5.** 129. 1897. H. P. Brown, ibid. **7.** 210. 1898. K. Mey, A. Ph. **11.** 127. 1903. — [4] C. Ludeking, Ph. M.

schlagen, so bedeckt sich die Anode mit Jod, die Kathode bleibt blank. Macht man darauf die Anode zur Kathode, so verschwindet das Jod wieder.

Ist in dem durchströmten Gase Sauerstoff enthalten, so tritt häufig eine Oxydation der Elektrodenoberfläche ein. So bedeckt sich eine plattenförmige Kupferkathode im Glimmstrome bei niedrigen Drucken mit Oxydringen, welche die Farben dünner Blättchen zeigen. Diese Oxydation findet an denjenigen Stellen statt, an welchen die Kanalstrahlen auffallen.

Bei Gegenwart von Quecksilberdampf wird eine Aluminiumkathode in eigentümlicher Weise verändert. Bringt man sie nämlich, nachdem sie längere Zeit vom Strome durchflossen war, in feuchte Luft, so bedeckt sie sich mit einer lockeren weißlichen Schicht von Tonerde.

Benützt man als Elektroden eine blanke Platte und eine Spitze, so bilden sich unter dieser auf der Platte häufig eigenartige farbige Ringe [1], sowie ein elektrischer Strom durch das Gas zwischen den Elektroden übergeht. Diese Ringe (PRIESTLEYsche Ringe) entstehen teils durch Oxydation, teils infolge von Schmelzung, Verdampfung und darauffolgender Kondensation des Elektrodenmetalls; die zweite Ursache ist besonders dann wirksam, wenn der Funke zwischen den Elektroden bis zur Phase des Lichtbogens sich entwickelt. Ist die Spitze negativ, die Platte positiv, so erzeugen auf dieser kräftige Funken eine scheibenförmige Figur; diese besteht aus einem grauen zentralen Fleck und einem helleren schmalen Ringe, der seinerseits wieder von einem stahlblau gefärbten Ringe mit einem verwaschenen Saume umgeben ist. Ist die Platte negative Elektrode, so erzeugen auf ihr einige Funken eine große Anzahl kleiner blanker Scheibchen aut einem durch Oxydation des Metalls gefärbten Untergrund. Auf Platin erscheinen die PRIESTLEYschen Figuren schwer oder gar nicht; ihre Dimensionen und Färbungen ändern sich im allgemeinen mit dem Gasdrucke.

§ 214. **Chemische Wirkungen der Kathoden- und Kanalstrahlen.**[2] — Auf welche Ursachen die nachstehenden chemischen Wirkungen der Kathoden- und Kanalstrahlen zurückzuführen sind, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen.

Durch die Kathodenstrahlen wird eine Reihe von chemisch zusammengesetzten Körpern reduziert. Läßt man ein Kathodenstrahlbündel auf eine oxydierte Kupferplatte fallen, so wird diese an der Auftreffstelle blank; bei Abwesenheit von Wasserstoff und Anwesenheit von Sauerstoff wird umgekehrt blankes Kupfer durch auftreffende Kathodenstrahlen oxydiert. Zahlreiche Chloride werden durch Kathodenstrahlen zu Chlorüren oder Subchloriden reduziert; hierbei

---

(5) **33.** 523. 1892. W. HITTORF, P. A. **136.** 23. 1869. E. WARBURG, W. A. **31.** 577. 1887. P. LENARD, ibid. **51.** 231. 1894. W. P. GRAHAM, ibid. **64.** 49. 1898. E. H. COOK, Ph. M. **47.** 40. 1899. K. KERKHOF, A. Ph. **4.** 343. 1901.

[1] PRIESTLEY, Ph. Tr. **58.** 68. 1768. RITTER, GILB. Ann. **9.** 350. 1801. C. MATTEUCCI, C. R. **16.** 850. 1843. W. R. GROVE, Ph. Tr. 1852. p. 87. P. T. RIESS, P. A. **114.** 193. 1861. PETERIN, W. B. **62.** 679. 1870. E. REITLINGER u. C. F. P. WÄCHTER, ibid. **82.** 180. 1882; W. A. **12.** 590. 1883. — [2] † E. GOLDSTEIN, W. A. **11.** 832. 1880; **54.** 371. 1895; **60.** 941. 1897; B. B. 1900. p. 818; 1901. p. 222; V. D. Ph. G. **3.** 182. 1901; Ph. Z. **3.** 149. 1902; Chem. Ber. **36.** 1976. 1903. P. LENARD, W. A. **51.** 225. 1894. † E. WIEDEMANN u. G. C. SCHMIDT, Z. Ph. Ch. **18.** 549. 1895; W. A. **54.** 622. 1895; **56.** 205. 1895; W. A. **64.** 78. 1898. J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **59.** 487. 1896. W. CROOKES, Chem. News **74.** 39. 1896. M. GOUY, C. R. **122.** 775. 1896. J. PRECHT, W. A. **61.** 343. 1897. R. ABEGG, W. A. **62.** 425. 1897. F. GIESEL, Ber. chem. Ges. **30.** 156. 1897; V. D. Ph. G. 1900. p. 9; Ph. Z. **1.** 16. 1899; **3.** 474. 578. 1902; Ber. chem. Ges. **33.** 3570. 1901. P. VILLARD, C. R. **126.** 1564. 1898; J. Ph. **8.** 5. 148. 1899. P. u. S. CURIE, C. R. **129.** 823. 1899. F. KREUTZ, F. 1899. II. 786. B. v. CZUDNOCHOWSKI, Ph. Z. **1.** 65. 1900; **3.** 82. 1901. F. HIMSTEDT, ibid. **1.** 476. 1900. S. BLOCH, C. R. **132.** 914. 1901. R. S. WILLOWS, Ph. M. (6) **1.** 503. 1901. A. SCHMAUSS, Ph. Z. **3.** 85. 1901. H. BECQUEREL, C. R. **133.** 711. 1901; **134.** 208. 1902. M. BERTHELOT, ibid. **133.** 973. 1901. † G. C. SCHMIDT, Ph. Z. **3.** 115. 1901; A. Ph. **7.** 321. 1902; **9.** 703. 1902. MC LENNAN, Ph. M. **3.** 195. 1902. † W. WIEN, Ph. Z. **3.** 440. 1902. L. ZEHNDER, V. D. Ph. G. **5.** 35. 1903.

wird in das Vakuum Chlor frei. So wird Chlorsilber durch Kathodenstrahlen geschwärzt. Die Chloride des Eisens und Quecksilbers werden in Chlorüre verwandelt; das Quecksilberchlorür schwärzt sich intensiv unter der Wirkung von Kathodenstrahlen. Die Haloidsalze der Alkalimetalle werden von den Kathodenstrahlen bläulich oder violett gefärbt; diese Färbung verschwindet an der atmospärischen Luft nach einiger Zeit wieder. Sie rührt wahrscheinlich her von der Bildung von Subchloriden und vielleicht auch von der Ausscheidung von Spuren eines Metalls.

Auch Glas erleidet durch das Auftreffen von Kathodenstrahlen ein chemische Veränderung. War es längere Zeit ihrer Wirkung ausgesetzt, so wird es beim Erhitzen matt, es scheiden sich in und aus ihm kleine Glasbläschen ab. Die bereits erwähnte (§ 207) Ermüdung elektrolumineszierender Körper, so des Glases, ist auf eine chemische Veränderung zurückzuführen; durch Erhitzen kann sie zumeist wieder rückgängig gemacht werden.

Die Kathodenstrahlen vermögen auch den allotropischen Zustand eines Körpers zu verändern. So schwärzen sie den Diamanten in einer dünnen Oberflächenschicht, indem sie ihn wahrscheinlich in Graphit verwandeln. In Sauerstoff bilden sie Ozon.

Fallen Kanalstrahlen in Luft auf blankes Kupfer, so wird es oxydiert. Läßt man Metalloxyde unter dem Stoß von Kanalstrahlen leuchten, so nimmt die Leuchtintensität rasch ab; gleichzeitig wird das Vakuum durch Sauerstoffentwickelung verschlechtert. Im allgemeinen wirken die Kanalstrahlen zersetzend und zwar sowohl auf die Gase, welche sie durchlaufen, wie auf die festen Körper, welche sie treffen. Das Sauerstoff- und das Wasserstoffmolekül wird von ihnen in Atome gespalten; das so erhaltene Sauerstoffatom wirkt dann oxydierend, wenn oxydierbare Körper im Gasraume vorhanden sind, das Wasserstoffatom wirkt bei Gegenwart reduzierbarer Körper reduzierend. Auf diese Weise rufen die Kanalstrahlen in Sauerstoff indirekt Oxydation, in Wasserstoff indirekt Reduktion hervor.

Da die von radioaktiven Substanzen ausgehenden Becquerelstrahlen zum Teil positiv geladene Strahlen (Kanalstrahlen), zum Teil Kathodenstrahlen sind, so sind von ihnen nach dem Vorhergehenden ebenfalls chemische Wirkungen zu erwarten. Es sind in der Tat bereits eine Reihe von chemischen Wirkungen der Becquerelstrahlen bekannt. So erzeugen sie in Sauerstoff Ozon, verwandeln weißen in roten Phosphor; färben Glas langsam violett, zerstören die organische Zelle und zersetzen mehrere chemische Verbindungen.

Radioaktivität.[1]

Von J. Stark.

I. Radioaktive Energieabgabe.

§ 1. **Einleitung.** — Die Lehre von den Erscheinungen an den radioaktiven Substanzen ist durch die ebenso intensive wie erfolgreiche Forschungsarbeit weniger Jahre zu einem wichtigen neuen Gebiet der Physik und Chemie geworden. Die neuen Erscheinungen führen beide Wissenschaften mit Notwendigkeit vor die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Elektrizität und Masse und vor die

[1] In den Literaturangaben dieses Artikels sind die gleichen Abkürzungen gebraucht wie in dem Artikel „Die Elektrizität in Gasen“.

Frage nach der inneren Struktur der chemischen Atome. An den bisher erzielten Fortschritten haben Vertreter der beiden Wissenschaften in gegenseitiger Ergänzung mitgewirkt; die Lösung jener fundamentalen Probleme wird auch nur durch ein verständnisvolles Zusammenarbeiten beider Wissenschaften glücken.

Die Entdeckung der Radioaktivität ging hervor aus der geistigen Bewegung, welche durch die Auffindung der Röntgenstrahlen veranlaßt wurde. In der ersten Zeit erzeugte man diese Strahlen dadurch, daß man Kathodenstrahlen auf die Glaswand der Vakuumröhre fallen ließ. Die Auftreffstelle der Kathodenstrahlen zeigte einerseits dem Auge lebhafte Fluoreszenz, andererseits wurde sie bald als Entstehungsort der Röntgenstrahlen erkannt. Das örtliche und zeitliche Zusammenfallen der zwei Erscheinungen legte die Frage nahe, ob nicht auch bei Abwesenheit von Kathodenstrahlen die Fluoreszenz und Phosphoreszenz in anderen Fällen mit der Aussendung von Strahlen verbunden sei, die ähnlich wie Röntgenstrahlen ein großes Durchdringungsvermögen besitzen. In der Tat fanden zunächst Henry[1], Niewenglowski[2] und H. Becquerel[3] an Schwefelcalcium, Troost[4] an Zinkblende, daß diese Substanzen nach einer Insolation Strahlen aussenden, welche eine photographische Platte durch schwarzes Papier hindurch zu schwärzen vermögen. Zwar wurde ein Teil dieser Beobachtungen von Arnold[5] bestätigt; indes gelang in einigen Fällen einerseits die Wiederholung derselben nicht mehr, andererseits wurde von le Bon[6] gezeigt, daß auch Sonnenlicht Strahlen enthält, welche für das menschliche Auge unsichtbar sind und durch schwarze Körper hindurch auf die photographische Platte wirken. Es dürfte heute wohl kaum mehr zweifelhaft sein, daß in den erwähnten Versuchen gewöhnliche Lichtstrahlen und nicht ein radioaktiver Vorgang in jetzigem Sinne wirksam war.

Nach diesem zunächst erfolglosen Tasten fand indes H. Becquerel[7] im Februar 1896 die Radioaktivität am Uran auf. Er fand, daß einerseits das Element Uran im metallischen Zustande oder in seinen chemischen Verbindungen Strahlen aussendet, welche durch Metallplatten hindurch die photographische Platte schwärzen, daß andererseits diese Ausstrahlung spontan ohne vorherige äußere Einstrahlung erfolgt.

Bald darauf, im Jahre 1898, erfolgte der zweite Schritt auf dem neu erschlossenen Gebiete, er war chemischer Natur und wurde von Frau S. Curie[8] unter der Mitwirkung von Herrn P. Curie getan. Sie verglich die Radioaktivitäten natürlicher Mineralien miteinander und mit derjenigen der Uranverbindungen. Sie fand, daß Uranpecherz für die Gewichtseinheit etwa achtmal, das Mineral Chalkolit etwa fünfmal stärker aktiv ist als Uran, und daß künstlich hergestellter Chalkolit (kristallisiertes Phosphorsalz von Kupfer und Uran) nur so stark aktiv ist, als seinem Urangehalt entspricht. Mit diesem experimentellen Resultate kombinierte sie die Hypothese, daß die Radioaktivität eine atomische Eigenschaft sei, und zog den Schluß, daß im Uranpecherz und im natürlichen Chalkolit neben dem Uran ein zweites, neues, radioaktives Element enthalten sei. Indem sie die Eigenschaft der Radioaktivität zur chemischen Analyse benutzte und den aktiven Bestandteil des Uranpecherzes durch chemische Fällungen und Trennungen konzentrierte, fand sie in der Tat zwei neue aktive chemische Elemente, das kurzlebige, an aktiven Eigenschaften arme Polonium und das langlebige, an aktiven Eigenschaften sehr reiche Radium.

Da das Radium ungefähr eine Million mal stärker aktiv ist als das Uran, so ermöglichte es einen schnellen Fortschritt in der physikalischen Untersuchung

---

[1] C. Henry, C. R. **122.** 312. 1896. — [2] G. H. Niewenglowski, ibid. **122.** 386. 1896. — [3] H. Becquerel, ibid. **122.** 559. 1896. — [4] L. Troost, ibid. **122.** 564. 1896. — [5] W. Arnold, W. A. **61.** 316. 1897. — [6] G. le Bon, C. R. **122.** 188. 233. 386. 462. 1896. — [7] H. Becquerel, ibid. **122.** 420. 501. 559. 689. 762. 1086. 1896; **123.** 855. 1896. — [8] P. u. S. Curie, ibid. **127.** 175. 1225. 1898. P. u. S. Curie u. G. Bémont, ibid. **127.** 1215. 1898.

der Natur der Strahlen radioaktiver Substanzen; erleichtert wurde dieser Fortschritt durch die kurz zuvor gewonnene Erkenntnis des Wesens der Kathodenstrahlen, die sich in verdünnten Gasen künstlich mit Hilfe eines elektrischen Feldes herstellen lassen. Von verschiedenen Seiten wurde nahezu gleichzeitig und unabhängig voneinander der zusammengesetzte Charakter der Strahlen aktiver Körper erkannt. Von Elster und Geitel[1], Giesel[2], St. Meyer und v. Schweidler[3], H. Becquerel[4] wurde 1899 die magnetische Ablenkbarkeit eines Teiles der Strahlen aufgefunden, von H. Becquerel[5] und E. Dorn[6] die elektrische Ablenkbarkeit, von P. und S. Curie[7] die elektrische Ladung eben dieses Teiles, und H. Becquerel[8] identifizierte diese elektromagnetisch ablenkbaren Strahlen mit den negativ geladenen Kathodenstrahlen, indem er das Verhältnis von elektrischer Ladung und Masse für sie bestimmte. Neben diesen Strahlen, die heute zumeist β-Strahlen genannt werden, fand Villard[9] Strahlen — heute γ-Strahlen genannt —, welche elektromagnetisch nicht, oder nur äußerst wenig ablenkbar sind und ein viel größeres Durchdringungsvermögen besitzen als die β-Strahlen. Und schon zuvor[10] hatte sich ergeben, daß unter den Strahlen mancher Substanzen solche enthalten sind, welche unvergleichlich viel stärker durch feste Körper und Gase absorbiert werden als die β-Strahlen. Rutherford[11] gelang es 1902 nachzuweisen, daß diese stark absorbierbaren Strahlen — α-Strahlen — elektromagnetisch in dem gleichen Sinne abgelenkt werden können wie positiv geladene Teilchen und daß für sie das Verhältnis von Ladung zur Masse von gleicher Größenordnung ist wie für die als Kanalstrahlen auftretenden positiv geladenen chemischen Atome. Die letzte Entdeckung physikalischer Natur am Radium machten 1903 P. Curie und Laborde[12]; sie fanden nämlich, daß Radium spontan und andauernd Wärme aus sich entbindet und sich deshalb auf einer höheren Temperatur als die Umgebung befindet.

Schon zu Ende dieser überwiegend physikalischen Epoche der Radioaktivität setzte die Arbeit der chemischen Untersuchung der stofflichen Natur und Änderung radioaktiver Substanzen ein. Im Jahre 1900 entdeckte Rutherford[13], daß Thorverbindungen eine Emanation von ebenfalls materiellen Teilchen aussenden und daß aus diesem radioaktiven Gase heraus an beliebigen Körpern sekundäre, vorübergehende Aktivität sich niederschlagen läßt. Diese Entdeckung führte dazu, der schon zuvor von P. u. S. Curie[14] entdeckten „induzierten Aktivität" materiellen Charakter zuzuschreiben und sie in einen genetischen Zusammenhang mit der Emanation und dem erzeugenden radioaktiven Element zu bringen. Ausgehend von der Hypothese, daß die radioaktive Strahlung die Äußerung einer stofflichen Umwandlung an den radioaktiven Atomen sei, wiesen Rutherford und Soddy[15] an Thor und Uran nach, daß von diesen aktiven Elementen in einer Reihe aufeinander folgender Umwandlungen beständig neue Stoffarten von chemisch elementarer Natur erzeugt werden und daß die zeitlichen Änderungen der Aktivität gewisser Substanzen ihren Grund in einer derartigen stofflichen Umwandlung von monomolekularem Charakter hat. Indem im Jahre 1903 Ramsay[16] unter Mitarbeit von Soddy auf die Emanation des Radiums seine Technik der Analyse von Spuren seltener Gase anwandte, gelang es ihm, ein Spektrum der Emanation aufzufinden und Helium als ein Umwandlungsprodukt desselben nachzuweisen.

---

[1] J. Elster u. H. Geitel, V. D. Ph. G. **1.** 136. 1899. — [2] F. Giesel, W. A. **69.** 831. 1899. — [3] St. Meyer u. E. v. Schweidler, Ph. Z. **1.** 90. 113. 1899. — [4] H. Becquerel, C. R. **129.** 997. 1205. 1899. — [5] H. Becquerel, ibid. **130.** 809. 1900. — [6] E. Dorn, ibid. **130.** 1129. 1900. — [7] P. u. S. Curie, ibid. **130.** 647. 1900. — [8] H. Becquerel, ibid. **130.** 206. 372. 809. 1900. — [9] P. Villard, ibid. **130.** 1110. 1178. 1900. — [10] P. Curie, ibid. **130.** 73. 1900. — [11] E. Rutherford, Ph. Z. **4.** 235. 1902. — [12] P. Curie u. A. Laborde, C. R. **136.** 673. 1903. — [13] E. Rutherford, Ph. M. **49.** 1. 169. 1900. — [14] P. u. S. Curie, C. R. **129.** 714. 1899. — [15] E. Rutherford u. F. Soddy, Ph. M. **4.** 370. 569. 1902. — [16] W. Ramsay u. F. Soddy, Ph. Z. **4.** 651. 1903.

Die schnelle Entwickelung der Radioaktivität in einem kurzen Zeitraume haben wir einigen wenigen Forschern zu danken. Die große Masse der Physiker und vor allem der Chemiker stand den Ideen und experimentellen Resultaten der chemischen Epoche der Radioaktivität bis auf die letzte Zeit zweifelnd oder ablehnend gegenüber. Dieses Verhalten hatte zwei Gründe. Erstens konnte man sich nur sehr schwer von der Idee der Konstanz der chemischen Atome emanzipieren, RUTHERFORD und SODDY erklärten aber ihre Resultate eben mit Hilfe der Hypothese einer Umwandlung chemischer Elemente. Zweitens hatte man keine Kenntnis oder kein Vertrauen zu den neuen Methoden, den Verlauf der Reaktionen äußerst geringer Stoffmengen mit dem Indikator der aktiven Strahlung und der von ihr bewirkten Ionisierung von Gasen zu kontrollieren. Aber gegenüber den tatsächlichen experimentellen Erfolgen der Arbeiten auf dem neuen Gebiete verstummt heute mehr und mehr der an das Wort Atom sich klammernde Widerspruch und man sieht es ein, daß neue Probleme auch neue Methoden erfordern.

Über die Radioaktivität sind in kurzer Zeit eine große Anzahl zusammenfassender Darstellungen erschienen. Von den nachstehend aufgezählten Schriften sind besonders die Bücher der Entdecker und Bearbeiter des neuen Gebietes wertvoll.

H. BECQUEREL, Recherches sur une propriété nouvelle de la matière. 360 p. Firmin-Didot et Cie, Paris 1903. — K. HOFMANN, Die radioaktiven Stoffe nach dem neuesten Stande der wissenschaftlichen Erkenntnis. 2. Aufl. 76 S. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1904. — J. STARK, Die Dissoziierung und Umwandlung chemischer Atome. 57 S. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1903. — E. RUTHERFORD, Radio-Activity. 399 S. Cambridge, At the university press, 1904. — S. CURIE, Recherches sur les substances radioactives. 2. éd. 151 p. Gauthier-Villars, Paris 1904. Deutsche Übers. von W. KAUFMANN. 132 S. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1904. — P. CURIE, Neuere Untersuchungen über Radioaktivität. Phys. Ztschr. **5**. 281. 313. 345. 1904. — F. SODDY, Die Entwickelung der Materie, enthüllt durch die Radioaktivität. 64 S. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1904. — J. DANNE, Das Radium. 84 S. Veit & Co., Leipzig 1904. — A. RIGHI, La moderna teoria dei fenomeni fisici. 135 p. Zanichelli, Bologna 1904. — H. MAYER, Die neueren Strahlungen. 2. Aufl. 65 S. Papauschek, Mähr.-Ostrau 1904. — E. RUHMER, Radium und andere radioaktive Substanzen. 51 S. Admin. d. Fachzeitschrift „Der Mechaniker“, Berlin 1904. — P. BESSON, Le radium et la radioactivité. 173 p. Gauthier-Villars, Paris 1904. — G. H. NIEWENGLOWSKI, Le radium. 100 p. Mendel, Paris 1904. — S. R. BOTTONE, Radium and all about it. Whittaker, London 1904. — HAMMER-HESS, Il radio, le sue proprietà ed applicazioni. Torino 1904.

§ 2. **Komplexität der chemischen Natur und Strahlung radioaktiver Stoffe.** — Indem ein Element spontan zerfällt und in ein anderes Element sich verwandelt, wird Energie entbunden, es werden in den meisten Fällen Strahlen ausgesandt. Die Art dieser Strahlen ist von Fall zu Fall verschieden und charakteristisch für das betreffende Element. Enthält darum ein Stoff, wie die natürlichen Uran- und Thorerze, gleichzeitig mehrere Radioelemente, so sendet er gleichzeitig ebenso viele verschiedenartige Strahlungen aus.

Ist aus einer solchen Mischung von radioaktiven Elementen eines abgetrennt, hat man beispielsweise Uran, Thor und Radium voneinander isoliert, so mag man meinen, daß ein solches Präparat, das nur ein Radioelement enthält, chemisch einfach sei und entsprechend der Umwandlung des einen Elements auch nur eine Strahlenart aussendet. Indes ist eine solche Meinung in den meisten Fällen unzutreffend. Indem ein Radioelement sich umwandelt, erzeugt es ja innerhalb des Präparats beständig ein neues Element, dieses kann sich seinerseits wieder umwandeln, hierbei Strahlen aussenden und ein zweites neues Element in dem Präparat schaffen; soviele radioaktive Umwandlungsprodukte in dem Präparat eines Radioelements vorhanden sind, soviele Arten von Strahlungen sendet dann das Präparat aus und es wäre verfehlt, wollte man alle Strahlen, welche beispielsweise ein altes Radiumpräparat aussendet, den Radiumatomen selbst direkt zuordnen; vielmehr kommt ein großer Teil derselben den Umwandlungsprodukten des Radiums zu.

In radioaktiver Hinsicht befindet sich ein radioaktives Präparat chemisch dann im einfachsten Zustand, wenn es nur ein Radioelement enthält und dessen erstes aktives Umwandlungsprodukt sofort nach seiner Entstehung aus dem Präparat entfernt wird. In diesem Falle gibt das Präparat nur diejenige Strahlung aus, welche die erste Umwandlung begleitet. Entfernt man das erste Umwandlungsprodukt und auch alle weiteren nicht, so sammeln sie sich mit der Zeit in wachsender Menge bis zu einem dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechenden Betrag an. Ist dieser schließliche Betrag für alle Umwandlungsprodukte erreicht, so hat die Aktivität, aber auch die Komplexität des Präparats nach einem dauernden Anwachsen ihr Maximum erreicht.

Die Komplexität der chemischen Natur eines radioaktiven Präparats bedingt in erster Linie die Komplexität der von ihm ausgesandten Strahlung. Es können aber auch bei einer einzigen Umwandlung (Element *A* in Element *B*) gleichzeitig mehrere Strahlenarten entstehen.

Wie schon in dem Artikel „Die Elektrizität in Gasen" (§ 29) kurz dargelegt wurde, sind bei den Strahlen der radioaktiven Substanzen drei Hauptgruppen zu unterscheiden: erstens die β-Strahlen — sie sind elektrisch negativ geladen, elektromagnetisch in negativem Sinne ablenkbar und mäßig absorbierbar —, zweitens die α-Strahlen — sie sind elektromagnetisch in positivem Sinne ablenkbar und sehr stark absorbierbar —, drittens die γ-Strahlen — sie sind elektromagnetisch noch nicht abgelenkt worden und sind sehr wenig absorbierbar. Abgesehen von dem qualitativen Unterschied dieser drei Gruppen kommen wieder quantitative Unterschiede in den Eigenschaften der Strahlen der einzelnen Gruppen vor. Die Bezeichnung α-, β-, γ-Strahlen rührt von RUTHERFORD her.

§ 3. **Die β-Strahlen.** — Wie bereits bemerkt wurde, haben ELSTER u. GEITEL, GIESEL, ST. MEYER und v. SCHWEIDLER und BECQUEREL die magnetische Ablenkbarkeit der β-Strahlen zuerst festgestellt. Sie läßt sich leicht in folgender Weise demonstrieren. Man läßt die Strahlen eines starken Radiumpräparats in horizontaler Richtung zwischen die Pole eines Elektromagneten hindurch normal zu den magnetischen Kraftlinien auf einen Fluoreszenzschirm in 3—5 cm Abstand fallen; ist der Fluoreszenzfleck breit und wenig scharf begrenzt, so bringt man zwischen Präparat und Schirm einen schmalen, einige Millimeter dicken Bleistreifen an, so daß der Fluoreszenzfleck von einem scharfen Schatten durchzogen wird. Sowie man dann den Magneten erregt, wird der Fluoreszenzfleck oder die Schattengrenze nach unten oder nach oben abgelenkt, je nach der Richtung des Magnetfeldes. Der Sinn der Ablenkung ist der gleiche wie bei Kathodenstrahlen von gleicher Bewegungsrichtung. Zu quantitativen Messungen der magnetischen Ablenkung verwendet man zweckmäßig die Wirkung der β-Strahlen auf die photographische Platte; man läßt sie durch einen engen Spalt hindurch erst im Magnetfelde Null ihren Weg punktförmig auf der Platte markieren und dann im erregten Felde.

BECQUEREL[1] und DORN[2] haben gezeigt, daß eben diese magnetisch im Sinne von Kathodenstrahlen ablenkbaren β-Strahlen, wenn sie normal durch ein starkes elektrisches Feld zwischen zwei Platten verlaufen, nach der Seite der positiv geladenen Platte hingelenkt werden. Die objektive Demonstration der elektrischen Ablenkung der β-Strahlen mittels eines Fluoreszenzschirmes ist schwierig, es ist hierzu ein sehr starkes elektrisches Feld erforderlich.

Aus dem Sinne der elektromagnetischen Ablenkung der β-Strahlen läßt sich folgern, daß diese Strahlen eine negative elektrische Ladung besitzen, daß also beispielsweise ein Radiumpräparat negative Ladungen ausstrahlt. P. u. S. CURIE[3] betteten eine Metallplatte in Paraffin ein und ließen auf sie durch dieses hindurch

[1] H. BECQUEREL, C. R. **130**. 809. 1900. — [2] E. DORN, ibid. **130**. 1129. 1900. — [3] P. u. S. CURIE, C. R. **130**. 647. 1900.

β-Strahlen von Radium fallen; diese kamen in der Metallplatte zur Absorption und führten ihr dadurch eine negative Ladung zu, wie ein an die Platte gelegtes Elektrometer anzeigte. Umgibt man die absorbierende Platte nicht mit dem isolierenden Paraffin, sondern mit Luft, so wird diese durch die β-Strahlen leitend gemacht; es kann sich dann auf der Platte keine negative Ladung ansammeln, sondern fließt durch die ionisierte Luft ab. Schließt man ein Radiumpräparat in ein Glasröhrchen ein und bringt dieses isoliert in einer sehr gut evakuierten größeren Glasröhre an, so nimmt das Radiumpräparat, wie STRUTT[1], W. WIEN[2] und PASCHEN[3] zeigten, eine positive Ladung an. Diese weist man nach, indem man das Innere des Glasröhrchens, das versilbert oder mit Aluminiumfolie ausgekleidet sein kann, leitend mit einem Elektroskop oder einem Elektrometer verbindet; das Elektroskop bringt man hierbei zweckmäßig ebenfalls innerhalb des Vakuumgefäßes an. Bei diesem Versuche wird von den β-Strahlen, welche durch die Glaswände nach außen dringen, negative Ladung fortgeführt, so daß das Präparat selbst eine positive Ladung zurückbehält; die positiv geladenen α-Strahlen vermögen nämlich die Wand des Glasröhrchens nicht zu durchdringen. In einem gut isolierenden abgeschlossenen Glaskölbchen vermag ein Radiumpräparat infolge der Aussendung der negativ geladenen β-Strahlen unter Umständen eine so große positive Ladung anzunehmen, daß beim Öffnen des Kölbchens ein kleiner elektrischer Funke auftritt.[4] SEITZ[5] hat die negative Ladung der β-Strahlen in ähnlicher Weise wie P. u. S. CURIE dadurch nachgewiesen, daß er die sie absorbierende Metallplatte in einem gut isolierenden Vakuum anbrachte.

Die Konstanten der β-Strahlen, nämlich ihre Geschwindigkeit und ihre spezifische Ladung (Verhältnis ε/μ von Ladung ε zur Masse μ) lassen sich durch Messung ihrer magnetischen und elektrischen Ablenkung ermitteln. Es bezeichne x den Weg im homogenen, transversalen, magnetischen und elektrischen Felde, H die magnetische, X die elektrische Feldstärke, v die Geschwindigkeit, so ist (Elektrizität in Gasen, § 140 u. § 144) die magnetische Ablenkung

$$y_m = \frac{x^2 \cdot \varepsilon \cdot H}{2\,\mu \cdot v},$$

die elektrische Ablenkung

$$y_e = \frac{x^2 \cdot \varepsilon \cdot X}{2\,\mu \cdot v^2}.$$

Eine jede Ablenkung ist nach diesen Formeln um so kleiner, je größer die Strahlgeschwindigkeit v ist. Sind also in einem Bündel β-Strahlen von verschiedener Geschwindigkeit enthalten, so werden seine Strahlen durch ein magnetisches und ein elektrisches Feld verschieden stark abgelenkt. Zeichnet das Bündel β-Strahlen im Felde Null auf der photographischen Platte einen kleinen kreisförmigen Fleck, so gibt seine photographische Abbildung im erregten Felde einen ausgezogenen Streifen. Dies war nun in der Tat bei allen bisherigen derartigen Beobachtungen an den β-Strahlen der Fall.

Wendet man die elektrische und magnetische Ablenkung hintereinander auf die β-Strahlen an, so macht diese Komplexität der Strahlen die Berechnung von ε/μ und v für die einzelnen Strahlen des Bündels unsicher, da man nicht weiß, welche Punkte des elektrischen und des magnetischen Ablenkungsstreifens man einander zuzuordnen hat. Aus diesem Grunde konnte BECQUEREL[6] ε/μ für die β-Strahlen nur angenähert bestimmen, er fand es der Größenordnung

[1] R. J. STRUTT, Ph. M. 6. 588. 1903. — [2] W. WIEN, Ph. Z. 4. 624. 1903. — [3] F. PASCHEN, A. Ph. 14. 164. 389. 1904. — [4] E. DORN, Ph. Z. 4. 507. 1903. S. CURIE, Untersuch. über die rad. Subst. p. 51. — [5] W. SEITZ, Ph. Z. 5. 395. 1904. — [6] H. BECQUEREL, C. R. 130. 809. 1900.

nach zu 10^7 in elektromagnetischem Maße. Indem KAUFMANN[1] die Methode der parallelen Felder (Elektrizität in Gasen § 146) auf die β-Strahlen des Radiums anwendete, indem er sie also gleichzeitig elektrisch und magnetisch ablenkte, konnte er für die einzelnen Strahlen die Geschwindigkeit und die spezifische Ladung bestimmen. Er fand Geschwindigkeiten von $2{,}196 \cdot 10^{10} - 2{,}889 \cdot 10^{10}$ cm · sec^{-1}; außerdem erwies sich in diesem Geschwindigkeitsbereich die spezifische Ladung der β-Strahlen als variabel mit der Geschwindigkeit und zwar ergab sie sich in den ungefähren Grenzen $1{,}81 \cdot 10^7 - 0{,}63 \cdot 10^7$ um so kleiner, je größer die zugehörige Geschwindigkeit war. Von dieser Beziehung zwischen der spezifischen Ladung und der Geschwindigkeit eines β-Strahles ist bereits oben im vorausgehenden Artikel (§ 148) die Rede gewesen. Für langsame Kathodenstrahlen oder negative Elektronen in Vakuumröhren hat man (E. i. G. § 146) die spezifische Ladung zu $1{,}86 \cdot 10^7$ gefunden. Aus diesem Grunde dürfen wir die β-Strahlen radioaktiver Substanzen als Kathodenstrahlen ansprechen. Sowohl langsamere als auch schnellere β-Strahlen, als KAUFMANN angibt, sind neuerdings von PASCHEN[2] nachgewiesen worden, indem er bei wachsender magnetischer Feldstärke die Abnahme der negativen Ladung beobachtete, welche die β-Strahlen des Radiums einem Elektroskop zuführten.

Wie oben (E. i. G. § 153) dargelegt wurde, ist die Absorption der Kathoden- und darum der β-Strahlen radioaktiver Substanzen eine Funktion der Geschwindigkeit, sie ist um so kleiner, je größer diese ist. Aus diesem Grunde ist die Absorption eines Bündels β-Strahlen in materiellen Körpern infolge der verschiedenen in ihm vorkommenden Geschwindigkeiten eine verwickelte Erscheinung. Zuerst werden die langsameren Strahlen absorbiert, später die schnelleren; je weiter also ein β-Strahlenbündel in einem materiellen Körper vordringt, desto mehr überwiegen in ihm die schnelleren Strahlen, desto geringer wird darum die Absorption. Bestimmt man deshalb für ein β-Strahlenbündel nach der Formel $J = J_0 \cdot e^{-\varkappa \cdot d}$ den Absorptionsindex $\varkappa$, so ergibt sich dieser um so kleiner, je größer die Schichtdicke d ist. Derartige Untersuchungen wurden an den β-Strahlen des Urans von RUTHERFORD und BROOKS[3] ausgeführt, in dem Falle dieses Elements ist der Geschwindigkeitsbereich der Strahlen nicht groß, $\varkappa$ ist nahezu konstant, die Intensität des β-Strahlenbündels hat um $50\,^0/_0$ abgenommen, wenn es in Aluminium einen Weg von ungefähr 0,5 mm zurückgelegt hat. An den β-Strahlen des Radiums wurden Absorptionsbeobachtungen von ST. MEYER und v. SCHWEIDLER[4], ferner von STRUTT[5] angestellt; $\varkappa$ ist hier mit d stark variabel. Eine Absorption der β-Strahlen findet in der strahlenden radioaktiven Substanz selbst statt; die Strahlen der tieferen Schichten werden in den oberen Schichten zum Teil absorbiert; infolgedessen nimmt die Intensität der β-Strahlung nicht proportional der Schichtdicke d, sondern langsamer gemäß dem Gesetz $J = J_0 (1 - e^{-\varkappa \cdot d})$ zu, wo J_0 die Intensität bei unendlicher Schichtdicke, $\varkappa$ der angenäherte Absorptionskoeffizient für die aktive Substanz ist.

§ 4. **Die α-Strahlen.** — Während die Natur der β-Strahlen bereits gegen Ende des Jahres 1899 erkannt wurde, wußte man von den α-Strahlen bis Anfang 1903 weiter nichts, als daß sie von der Materie viel stärker als die β-Strahlen absorbiert werden. Bereits vor dieser Zeit hatten STRUTT[6] und CROOKES[7] die Vermutung ausgesprochen, daß die α-Strahlen positiv geladene Teilchen analog den Kanalstrahlen seien, die infolge ihrer großen Masse einerseits stark absorbierbar, andererseits magnetisch schwer ablenkbar seien. Erst RUTHERFORD[8] indes gelang

---

[1] W. KAUFMANN, Gött. Nachr. 1901. Heft 2; 1902. Heft 5; 1903. Heft 3; Ph. Z. **4.** 54. 1902. — [2] F. PASCHEN, A. Ph. **14.** 164. 389. 1904. — [3] E. RUTHERFORD und H. T. BROOKS, Ph. M. **4.** 4. 1902. — [4] ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER, Ph. Z. **90.** 113. 209. 1900. — [5] R. J. STRUTT, Nat. **61.** 539. 1900. — [6] R. J. STRUTT, Pr. R. S. **68.** 126. 1901. — [7] W. CROOKES, ibid. **69.** 413. 1902; Chem. News **85.** 109. 1902. — [8] E. RUTHERFORD, Ph. Z. **4.** 235. 1902.

es, die elektromagnetische Ablenkbarkeit der α-Strahlen experimentell zu erweisen. Er ließ die α-Strahlen von einem Radiumpräparat durch die 0,42—1 mm weiten Zwischenräume in einem System paralleler Metallplatten in einen abgeschlossenen Gasraum fallen, in welchem die von ihnen erzeugte Ionisation mittels eines Elektroskops bestimmt wurde; ihre Ionisierungsstärke diente somit als Maß ihrer Intensität. Wurde senkrecht zur Strahlrichtung ein Magnetfeld erregt, so drängte schon eine mäßige Feldstärke die leicht ablenkbaren β-Strahlen an die metallischen Seitenwände und hielt sie so von dem Prüfraum mit dem Elektroskop ab, während die α-Strahlen noch so gut wie unbeeinflußt blieben; erst bei beträchlicher Erhöhung der Feldstärke nahm die Ionisierung in dem Prüfraume ab. Daraus schloß RUTHERFORD, daß nunmehr auch die stark ionisierenden α-Strahlen abgelenkt wurden. Indem er die Zwischenräume zwischen den Metallplatten auf der Seite des Prüfraumes halb verdeckte, konnte er den Sinn der Ablenkung feststellen; bei der einen Richtung des Magnetfeldes konnten nämlich die α-Strahlen noch bei kleinerer Feldstärke in den Prüfraum treten, als wenn sie bei entgegengesetzter Richtung des Feldes unter die abschirmenden Ränder gelenkt wurden, welche die Zwischenräume zum Teil zudeckten. Es ergab sich der gleiche Sinn der Ablenkung, wie er für positiv geladene schnelle Teilchen sich einstellen mußte. Indem RUTHERFORD zwischen den metallischen Seitenwänden ein starkes elektrisches Feld herstellte, konnte er aus der dadurch bewirkten Abnahme der Ionisierung im Prüfraume auch auf eine elektrische Ablenkung der α-Strahlen schließen. Bald darauf wies auch BECQUEREL[1] die magnetische Ablenkbarkeit der α-Strahlen von Radium und Polonium nach, indem er sie auf einer photographischen Platte einen Eindruck mit und ohne Magnetfeld hervorrufen ließ. Ebenfalls nach der photographischen Methode wies DES COUDRES[2] die magnetische und die elektrische Ablenkbarkeit der α-Strahlen von Radium in einem evakuierten Raume nach. Der Sinn der Ablenkung war in allen diesen Versuchen der entgegengesetzte wie für die β-Strahlen.

Die Konstanten der α-Strahlen des Radiums, ihre Geschwindigkeit v und spezifische Ladung ε/μ haben RUTHERFORD und DES COUDRES aus ihren Beobachtungen berechnet. Jener findet

$$v = 2{,}5 \cdot 10^9 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \quad , \quad \frac{\varepsilon}{\mu_a} = 6 \cdot 10^3 \quad ,$$

dieser

$$v = 1{,}65 \cdot 10^9 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \quad , \quad \frac{\varepsilon}{\mu_a} = 6{,}4 \cdot 10^3$$

in elektromagnetischem Maße. Für die positiven Strahlen in Wasserstoff ist

$$\frac{\varepsilon}{\mu_H} = 9{,}53 \cdot 10^3 \quad .$$

Setzen wir die elektrische Ladung des α-Teilchens gleich derjenigen des positiven Wasserstoffatomions, so ergibt sich gemäß dem Verhältnis μ_a/μ_H die Masse des α-Teilchens 1,5 mal so groß wie diejenige des Wasserstoffatoms. Infolge der Ungenauigkeit der Messung mag diese Zahl zu groß oder zu klein sein; wollen wir darum das α-Teilchen mit einem bekannten chemischen Element identifizieren, so können wir in ihm entweder ein Wasserstoff- oder ein Heliumatom vermuten.

Die Absorption der α-Strahlen ist, verglichen mit derjenigen der β-Strahlen, sehr groß; sie vermögen Glimmer und Glas schon bei 0,1 mm Dicke nicht mehr zu durchdringen, auch nicht Aluminiumfolie von 0,05 mm Dicke. RUTHERFORD und BROOKS[3] haben die Absorption der α-Strahlen von Radium

---

[1] H. BECQUEREL, C. R. **136.** 199. 431. 1903. — [2] TH. DES COUDRES, Ph. Z. **4.** 483. 1903. — [3] E. RUTHERFORD u. H. T. BROOKS, Ph. M. **4.** 4. 1902.

und Polonium in 0,0034 mm dicken Aluminiumblättern studiert, in dem sie mehrere Blätter aufeinander legten und die Intensität der von ihnen durchgelassenen α-Strahlen durch die Stärke der von diesen in einem Gasvolumen bewirkten Ionisierung maßen. Die zwei nachfolgenden Tabellen geben ihre Resultate wieder.

α-Strahlen von Polonium.

Aluminium-blätter	Ionisierungs-stärke	Relative Abnahme für ein jedes Blatt
0	100	
1	41	0,41
2	12,6	0,31
3	2,1	0,17
4	0,14	0,067
5	0	

α-Strahlen von Radium.

Aluminium-blätter	Ionisierungs-stärke	Relative Abnahme für ein jedes Blatt
0	100	
1	48	0,48
2	23	0,48
3	13,6	0,60
4	6,4	0,47
5	2,5	0,39
6	0,9	0,36
7	0	

Wie man sieht, nimmt die Absorption der α-Strahlen des Poloniums viel schneller ab, als dem Exponentialgesetz $J = J_0 \cdot e^{-\varkappa \cdot d}$ mit konstantem Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ entspricht. Für Radium folgt die Absorption erst besser diesem Exponentialgesetz, nimmt aber bei großer Schichtdicke auch schneller ab. Ähnlich fand S. CURIE[1] für die α-Strahlen des Poloniums, daß sie von Aluminiumfolie um so stärker absorbiert werden, eine je längere Schicht Luft sie vor dem Eintritt in die Folie durchlaufen haben. Die α-Strahlen verschiedenartiger aktiver Stoffe[2] werden verschieden stark absorbiert; in der nachstehenden Reihe sind verschiedene Stoffe nach der Absorption ihrer α-Strahlen von oben nach unten in zunehmender Größe geordnet.

Thor-Induktion	Radium
Radium-Induktion	Polonium
Thor	Uran

In Gasen werden die α-Strahlen ebenfalls viel stärker absorbiert als die β-Strahlen; in einem Abstand von 7—8 cm von einem Uran-, Thor- oder Radiumpräparat sind sie in atmosphärischer Luft bereits vollkommen absorbiert. Da die Ionisierung von Gasen durch die α-Strahlen beträchtlicher ist als diejenige durch die β- und γ-Strahlen, so fällt die Ionisation eines Gases von der Oberfläche eines radioaktiven Präparats weg sehr schnell ab und wird in deren Nähe überwiegend durch die α-Strahlen hervorgebracht. Die Intensität der α-Strahlen fällt auf ihren halben Wert in Kohlensäure auf 3, in Luft auf 4,3, in Leuchtgas auf 7,5, in Wasserstoff auf 16 mm bei atmosphärischem Druck.

Infolge der großen Absorption der α-Strahlen können aus einem aktiven Präparat nur die Strahlen der obersten Schicht in den umgebenden Gasraum dringen; Vergrößerung der Schichtdicke verstärkt darum nur sehr wenig die Intensität der aus dem Präparat tretenden α-Strahlen; demgemäß nimmt auch die Ionisierung eines Gases, die hauptsächlich durch die α-Strahlen bedingt wird erst schnell und dann nur wenig mit der Dicke der Schicht des radioaktiven Materials zu. Dies zeigt die nachstehende Tabelle.[3]

---

[1] S. CURIE, C. R. **130.** 76. 1900. — [2] E. RUTHERFORD, Ph. M. **47.** 109. 1899. R. B. OWENS, ibid. **48.** 360. 1899. E. RUTHERFORD u. H. T. BROOKS, ibid. **4.** 11. 1902. — [3] E. RUTHERFORD u. MC CLUNG, Pr. R. S. **67.** 245. 1901.

Gewicht in Gramm von Uranoxyd auf 1 cm² Fläche	Sättigungsstrom in Ampère auf 1 cm² Fläche
0,0036	$1,7 \cdot 10^{-13}$
0,0096	3,2
0,0189	4,0
0,0350	4,4
0,0955	4,7

§ 5. **Die γ-Strahlen.** — VILLARD[1] und BECQUEREL[2] haben zuerst gezeigt, daß bei Radium neben den magnetisch ablenkbaren β-Strahlen noch eine Art von Strahlen auftritt, welche ein viel größeres Durchdringungsvermögen als die β-Strahlen besitzen, bespielsweise nach dem Durchgang durch 30 cm Eisen noch eine merkliche Intensität besitzen. RUTHERFORD[3] gibt an, daß die γ-Strahlen von Uran und Thor nach dem Durchgang durch 5 cm Blei noch 8 % ihrer anfänglichen Intensität besitzen. Er bestimmte für die γ-Strahlen des Radiums den Absorptionskoeffizienten gemäß der Formel $J = J_0 \cdot e^{-\varkappa \cdot d}$ an verschiedenen Materialien; die nachstehende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Substanz	γ-Strahlen		β-Strahlen von Uran	
	$\varkappa$	$\frac{\varkappa}{\text{Dichte}}$	$\varkappa$	$\frac{\varkappa}{\text{Dichte}}$
Wasser	0,033	0,033	—	—
Glas	0,086	0,035	14,0	5,7
Eisen	0,28	0,036	44	5,6
Zink	0,28	0,039	—	—
Kupfer	0,31	0,035	60	7,7
Zinn	0,38	0,052	96	13,2
Blei	0,77	0,068	122	10,8
Quecksilber	0,92	0,068	—	—

STRUTT[4] bestimmte die Ionisationen, welche die γ-Strahlen in verschiedenen Gasen im Vergleich zu derjenigen in Luft hervorbringen. Es zeigte sich, daß diese relativen Ionisationen besser mit denjenigen übereinstimmen, welche schnelle Kathodenstrahlen hervorbringen, als mit denjenigen, welche durch die Strahlen einer gewöhnlichen Röntgenröhre bewirkt werden. Indes zeigten EVE[5] und MC CLUNG[6], daß die relativen Ionisationen in Gasen bei Röntgenstrahlen eine Funktion der Wellenlänge der letzteren sind, daß die Annäherung ihrer relativen Werte an diejenigen für γ-Strahlen um so größer wird, je härtere Röntgenstrahlen (E. i. G. § 201) verwendet werden.

Über die Natur der γ-Strahlen gehen die Meinungen noch auseinander. CURIE und RUTHERFORD neigen dazu, sie für harte Röntgenstrahlen zu halten, STRUTT vermutet in ihnen sehr schnelle Teilchen ohne elektrische Ladung und mit sehr kleiner Masse. PASCHEN[7] hält sie für sehr schnelle β-Strahlen; er findet nämlich, daß ein Radiumpräparat, auch wenn es von einem 16 mm dicken Bleizylinder umgeben ist, diesen und sich noch positiv ladet. Hieraus schließt er, daß die durch 16 mm dickes Blei hindurch tretenden γ-Strahlen negative Ladung mit sich führen und darum eine positive Ladung zurücklassen. Indes vermögen auch Röntgenstrahlen einem Körper eine positive Ladung zu erteilen, indem sie aus ihm negativ geladene Strahlen frei machen (E i. G. § 47).

[1] P. VILLARD, C. R. **130.** 1110. 1178. 1900. — [2] H. BECQUEREL, ibid. **130.** 1154. 1900. — [3] E. RUTHERFORD, Ph. Z. **2.** 517. 1902. — [4] R. J. STRUTT, Pr. R S. **72.** 208. 1903. — [5] A. S. EVE, Nat. **69.** 436. 1904. — [6] R. K. MC CLUNG, ibid. **69.** 462. 1904. — [7] F. PASCHEN, A. Ph. **14.** 164. 1904.

§ 6. **Die Sekundärstrahlen.** — Oben (E. i. G. § 150) wurde dargelegt, daß die Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf die Teilchen eines Körpers zwei Arten von Strahlen neu erzeugen, sekundäre Kathodenstrahlen von kleinerer Geschwindigkeit, als sie selbst besitzen, und Röntgenstrahlen. Da die β-Strahlen der radioaktiven Substanzen Kathodenstrahlen sind, so haben wir bei ihnen ebenfalls zu erwarten, daß ihre Absorption in einem Körper mit der Emission neuer, „sekundärer" Strahlen verbunden ist. Diese Sekundärstrahlen, welche durch die β-Strahlen ausgelöst werden, hat Becquerel[1] in der Tat nachgewiesen und ihre Natur untersucht. Er fand unter diesen Sekundärstrahlen solche, die ebenfalls wie die primären Strahlen elektromagnetisch leicht ablenkbar, also Kathodenstrahlen sind. Es zeigte sich, daß die Sekundärstrahlen in photographischem Maße um so wirksamer sind, je kleiner die Geschwindigkeit der primären Strahlen ist.

Auch die γ-Strahlen liefern Sekundärstrahlen, welche photographisch beträchtlich wirksam sind. Die von α-Strahlen ausgelösten Sekundärstrahlen sind nur schwach; daß sie aber von den α-Strahlen des Poloniums hervorgebracht werden können, wurde von Becquerel durch ihre photographische Wirkung, von S. Curie[2] durch ihre ionisierende Wirkung auf Gase gezeigt.

Die Wirkungen der Sekundärstrahlen lagern sich häufig über die Wirkung der primären Strahlen. Schirmt man beispielsweise die primären Strahlen von einem Teile der photographischen Platte durch aufgelegte Metallschichten ab, so erhält man von deren Rande keinen scharfen Schatten, vielmehr einen diffusen Eindruck auf der Platte, da von dem Rande Sekundärstrahlen ausgesandt werden, ja bei geringer Dicke der abschirmenden Metallschicht kann der Fall eintreten, daß unter ihr infolge der Sekundärstrahlung die Platte stärker geschwärzt wird als an den Stellen, welche nur von den primären Strahlen getroffen werden. Untersucht man die Ionisierung eines Gases in der Nähe einer Metallplatte, welche von primären Strahlen getroffen wird, so zeigt sich, daß diese Ionisierung von der Natur des Metalls abhängig ist; die Emission der Sekundärstrahlen wird nämlich nicht nur von der Art der primären Strahlen, sondern auch von der Natur des von diesen getroffenen Körpers bedingt. Mit der Intensität der Sekundärstrahlung ändert sich auch die Stärke der von ihnen hervorgebrachten Ionisierung.

§ 7. **Zahl und Energie der Strahlen.** — Die Zahl der negativen Teilchen, welche in der Zeiteinheit von einem aktiven Präparat ausgestrahlt werden, läßt sich in folgender Weise angenähert bestimmen. Man ermittelt (§ 3) die negative Elektrizitätsmenge E, welche in der Zeiteinheit von einer bestimmten Menge der aktiven Substanz entwickelt wird, indem man die positiven Strahlen in einer Umhüllung durch Absorption zurückhält. Ist $\varepsilon = 3 \cdot 10^{-10}$ stat. Einheiten die Ladung des einzelnen negativen Strahles, so ist

$$\frac{E}{\varepsilon} = N_\beta$$

die Zahl der negativen Strahlen, welche in der Zeiteinheit ausgesandt werden. Infolge der Absorption eines Teiles der β-Strahlen im Innern des Präparats und in der Umhüllung ergibt sich indes N_β auf diese Weise zu klein. Nach W. Wien (§ 3) strahlt 1 g Radium im Zustand der konstanten Aktivität in der Zeiteinheit die Menge 3,85 stat. Einheiten negativer Elektrizität aus; verdoppeln wir diese Zahl mit Rücksicht auf die Absorption, so ist

$$N_\beta = \frac{2 \cdot 3{,}85}{3 \cdot 10^{-10}} = 2{,}5 \cdot 10^{10}$$

negative Strahlen von 1 g Radium in der Zeiteinheit.

[1] H. Becquerel, C. R. **132**. 371. 734. 1286. 1901. — [2] S. Curie, Untersuch. p. 74.

In erster Annäherung kann man die Zahl der positiven Strahlen des Radiums gleich derjenigen der β-Strahlen setzen. Nach RUTHERFORD ist indes die Zahl der α-Strahlen bei Radium wahrscheinlich viermal größer. Es ist demnach für Radium $N_\alpha = 1 \cdot 10^{11}$.

Die von den α-Strahlen mitgeführte Energiemenge ist aus zwei Gründen größer als diejenige der β-Strahlen. Erstens ist in der Regel N_α größer als N_β; zweitens ist auch die Energie des einzelnen α-Strahles größer als diejenige des einzelnen β-Strahles. Setzen wir für jenen

$$\frac{\varepsilon}{\mu_\alpha} = 6{,}4 \cdot 10^3 \quad , \qquad v_\alpha = 1{,}65 \cdot 10^9 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \quad ,$$

für dieses

$$\frac{\varepsilon}{\mu_\beta} = 0{,}63 \cdot 10^7 \quad , \qquad v_\beta = 2{,}85 \cdot 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1} \quad ,$$

so ergibt sich als Verhältnis der Energien der zwei Strahlen zu

$$\frac{\mu_\alpha \cdot {v_\alpha}^2}{\mu_\beta \cdot {v_\beta}^2} = 3{,}3 \quad .$$

Die gesamte Energie der α-Strahlen, welche in der Zeiteinheit ausgesandt werden, berechnet sich leicht gemäß der Formel $W_\alpha = \frac{1}{2} N_\alpha \cdot \mu_\alpha \cdot {v_\alpha}^2$. Setzen wir für N_α, μ_α, v_α und ε die obigen Werte ein, so erhalten wir für 1 g Radium in 1 Stunde $W_\alpha = 3 \cdot 10^8$ Erg oder 7 g cal. Für $N_\alpha = 4\, N_\beta$ wird $W_\alpha = 30$ g cal. Eine andere Methode W_α zu bestimmen, besteht in folgendem.

RUTHERFORD[1] löste 0,26 mg reines Radiumbromid in Wasser; die Lösung wurde gleichmäßig auf einer Platte von 100 cm^2 Fläche ausgebreitet und eingedampft. Als das Minimum der Aktivität (25 %$_0$ der maximalen) erreicht war, wurde der Sättigungsstrom in der Luft oberhalb der Radiumschicht zu $2{,}6 \cdot 10^{-8}$ Amp. bei vollkommener Absorption der α-Strahlen bestimmt. Wir nehmen an, daß bei dieser Versuchsanordnung nur die Hälfte der α-Strahlen zur Ionisierung gelangte. Die Zahl der positiven Ionen, welche von 1 g Radium in der Zeiteinheit durch die Wirkung aller α-Strahlen in Luft freigemacht werden, beträgt demnach $1{,}8 \cdot 10^{15}$. Nun verbraucht ein positiver Strahl bei der Ionisierung eines Luftmoleküls mindestens 440 Volt.[2] Die Energiemenge, welche zur Schaffung der $1{,}8 \cdot 10^{15}$ Ionen von den α-Strahlen aufgewendet wird, beträgt darum im Minimum $6 \cdot 10^6$ Erg oder für die Stunde 51 g cal.

§ 8. **Elektrische, optische und chemische Wirkungen der Strahlen.** — Wie bereits in dem Artikel über die Elektrizität in Gasen (§ 30) dargelegt wurde, besitzen die α-, die β- und die γ-Strahlen die Fähigkeit, Gase zu ionisieren. Entsprechend ihrer verschiedenen Absorbierbarkeit ist auch ihr Ionisierungsvermögen verschieden groß. Die γ-Strahlen werden sehr wenig absorbiert, ionisieren aber auch sehr wenig; die α-Strahlen werden stark absorbiert und bringen darum im Absorptionsgebiet intensive Ionisierung hervor; die β-Strahlen stehen hinsichtlich ihres Ionisierungsvermögens zwischen den α- und γ-Strahlen. Zum Vergleich der ionisierenden Wirkungen der β- und der α-Strahlen in Luft mögen folgende Zahlenangaben von RUTHERFORD und GRIER[3] dienen. 0,1 g feines Pulver von Uran- oder Thoroxyd oder Radiumchlorid (spezifische Aktivität 2000) wurde auf einer Fläche von 80 cm^2 ausgebreitet, dieser wurde in 5,7 cm Abstand eine zweite Platte als Elektrode gegenüber gestellt. Es wurde dann der Sättigungsstrom bestimmt, einmal, wenn die α- und β-Strahlen wirksam waren, und einmal, wenn die α-Strahlen durch Absorption in einer 0,009 cm dicken Aluminiumfolie abgeschnitten und darum nur die β-Strahlen wirksam waren.

---

[1] E. RUTHERFORD, Rad. p. 155. — [2] J. STARK, V. Ph. G. 6. 104. 1904. — [3] E. RUTHERFORD u. S. GRIER, Ph. M. 4. 315. 1902.

Substanz	Ionisierung durch β-Strahlen / Ionisierung durch α- und β-Strahlen
Uran . . .	0,0074
Thor . . .	0,0020
Radium . .	0,0033

Die Aufhebung des Entladeverzuges beim elektrischen Funken[1] (E. i. G. § 98), die Auslösung der elektrodenlosen Entladung[2] unter dem Einfluß der Strahlen aktiver Substanzen ist ebenfalls auf ihre ionisierende Wirkung auf Gase zurückzuführen.

Auch feste und flüssige Dielektrika werden nach P. Curie[3] und Becquerel[4] durch die Strahlen radioaktiver Substanzen ionisiert und besitzen darum, verglichen mit ihrem normalen Zustand, eine höhere Leitfähigkeit, solange sie den Strahlen ausgesetzt sind.

Von den optischen Wirkungen der Strahlen aktiver Substanzen ist in erster Linie die Erregung von Phosphoreszenz und Fluoreszenz (Becquerel[5]) zu nennen. Eine große Reihe von chemischen Verbindungen phosphoreszieren unter der Wirkung der β- und der α-Strahlen. Nachstehende Tabelle zeigt, daß auch die Phosphoreszenz in größerem Maße von den α-Strahlen hervorgebracht wird.

Substanz	Ohne Papierschirm / Phosph. der α- u. β-Strahlen	Phosph. durch β-Strahlen / Phosph. durch α- u. β-Strahlen
Zinkblende	13,36	0,04
Baryumplatincyanid	1,99	0,05
Diamant	1,14	0,01
Doppelsulfat v. Uran u. Kalium	1,00	0,31
Fluorcalcium	0,30	0,02

Nach Bary[6] wird die überwiegende Zahl der Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden durch die Radiumstrahlen zur Phosphoreszenz gebracht, ebenso wie durch die Wirkung von Röntgenstrahlen. Die Verbindungen des Radiums selbst phosphoreszieren unter dem Einfluß der eigenen Strahlen. Besonderes Interesse verdient die Phosphoreszenz von künstlicher Sidotblende (Zinksulfid). Bei genauerem Zusehen, eventuell mit einer Lupe, beobachtet man nämlich, daß ein mit Zinksulfid bedeckter Schirm unter dem Einfluß von Strahlen aktiver Substanzen nicht gleichmäßig Licht ausstrahlt, sondern daß an vielen einzelnen Punkten Fünkchen aufblitzen und wieder erlöschen, so daß der Zinksulfidschirm an das Funkeln des Sternenhimmels erinnert; diese von Crookes[7] sowie von Elster und Geitel[8] entdeckte Erscheinung wird Scintillieren genannt; nach Becquerel[9] kommt es dadurch zustande, daß unter dem Einfluß der auftreffenden Strahlen einzelne feine Kristallnadeln unter Lichtemission zerbrechen.

Eine weitere interessante optische Wirkung wurde an reinen Radiumverbindungen gemacht. Diese sind nämlich von einer Haut schwachen Lichtes überzogen. Durch eine spektroskopische und spektrographische Untersuchung dieses Leuchtens fanden Sir William und Lady Huggins[10], daß sein Spektrum diskontinuierlich ist und in der Hauptsache mit dem Bandenspektrum des Stick-

[1] J. Elster u. H. Geitel, W. A. **69**. 673. 1899. M. Cantor, A. Ph. **9**. 452. 1902. — [2] A. Hemptinne, C. R. **133**. 934. 1901. — [3] P. Curie, ibid. **134**. 420. 1903. — [4] H. Becquerel, ibid. **136**. 1173. 1903. — [5] H. Becquerel, ibid. **129**. 912. 1899. — [6] P. Bary, C. R. **130**. 776. 1900. — [7] W. Crookes, Pr. R. S. **81**. 405. 1903. — [8] J. Elster u. H. Geitel, Ph. Z. **4**. 437. 1903. — [9] H. Becquerel, C. R. **137**. 629. 1903. — [10] Sir William u. Lady Huggins, Pr. R. S. **72**. 196. 409. 1903.

stoffes übereinstimmt. CROOKES und DEWAR[1] stellten fest, daß im Vakuum dieses Leuchten an Radiumverbindungen nicht wahrzunehmen ist. Wir haben uns diese Erscheinung in folgender Weise zu erklären. In unmittelbarer Nähe eines starken Radiumpräparates wird die Luft, speziell der Stickstoff in ihr, durch die α-Strahlen stark ionisiert; bei der Wiedervereinigung der Stickstoffionen mit negativen Elektronen wird ebenso wie im Glimmstrome das Bandenspektrum emittiert (E. i. G. § 192); fehlt im Vakuum die Gasatmosphäre und somit die Ionisierung, so muß auch jenes Leuchten fehlen.

Unter den chemischen Wirkungen der Strahlen aktiver Substanzen ist zunächst die Wirkung auf Selen[2] und Wismut[3] hervorzuheben; diese nehmen nämlich wahrscheinlich infolge einer chemischen Umlagerung unter der Wirkung der β-Strahlen eine höhere elektrische Leitfähigkeit an, als sie im unbestrahlten Zustand besitzen. Auf einer chemischen Änderung beruht wahrscheinlich auch die Erscheinung, daß die Strahlen der aktiven Substanzen gewissen Körpern (Flußspat, Glas) die Fähigkeit verleihen, nach der Bestrahlung bei Erwärmung zu leuchten (Thermolumineszenz[4]). Glas färbt sich unter der Wirkung der Strahlen violett bis schwarz; die Halogensalze der Alkalien und Flußspat färben sich ebenfalls violett[5], Kaliumsulfat grün.[6] Sauerstoff wird in der Nähe von aktiven Substanzen ozonisiert[7], weißer Phosphor durch die β-Strahlen in die rote Modifikation verwandelt.[8] Jodoform wird durch die β-Strahlen bei Gegenwart von Sauerstoff unter Ausscheidung von Jod oxydiert[9], Globulin unter gewissen Umständen koaguliert.[10] Eine Reihe von organischen Substanzen (Holz, Cellulose, Kampher[11] u. s. w.) wird durch die Strahlen aktiver Substanzen zersetzt. In wässeriger Lösung entwickelt Radium durch die zersetzende Wirkung seiner Strahlen beständig ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff[12]; 50 mg Radiumbromid entwickeln 0,5 cm^3 Knallgas pro Tag.

Entsprechend diesen chemischen Wirkungen bringen die Strahlen auch eine Reihe physiologischer Wirkungen hervor. Sie vermögen im Auge eine Lichtempfindung hervorzurufen[13], erzeugen nach längerer Einwirkung eine Entzündung der Haut[14] und der tiefer liegenden Fleischteile, töten Mikroben oder erschweren ihre Entwickelung.[15]

§ 9. **Wärmeentwickelung aktiver Substanzen.** — In § 7 wurde dargelegt, daß aktive Substanzen eine beträchtliche Menge von kinetischer Energie insbesondere durch die α-Strahlen abgeben. Kommen nun diese Strahlen zum größten Teil in dem aktiven Präparat selbst zur Absorption, so ist zu erwarten, daß die ausgestrahlte Energie in Wärme sich verwandelt und daß aus diesem Grunde eine radioaktive Substanz beständig Wärme entwickelt. Diese Wärmeentwickelung läßt sich in der Tat an dem aktivsten Element, dem Radium, beobachten. Als P. CURIE und LABORDE[16] die eine Lötstelle eines Thermoelements in ein radiumhaltiges Baryumpräparat, die andere in reines Baryumchlorid hüllten, zeigte das Thermoelement eine dauernde Temperaturdifferenz an; GIESEL konnte

---

[1] W. CROOKES u. J. DEWAR, Brit. Ass. 1903. — [2] F. HIMSTEDT, Ph. Z. **1.** 476. 1900. — [3] R. PAILLOT, C. R. **138.** 139. 1904. — [4] J. BORGMANN, C. R. **124.** 895. 1897. E. WIEDEMANN, Ph. Z. **2.** 269. 1901. H. BECQUEREL, Recherches, p. 124. — [5] F. GIESEL, V. D. Ph. G. **2.** 9. 1900. — [6] J. ELSTER u. H. GEITEL, Ph. Z. **4.** 113. 1902. — [7] S. u. P. CURIE, C. R. **129.** 823. 1899. F. GIESEL, V. D. Ph. G. **2.** 9. 1900. — [8] H. BECQUEREL, C. R. **133.** 709. 1901. — [9] W. B. HARDY u. E. G. WILLCOCK, Pr. R. S. **72.** 200. 1903; Z. Ph. Ch. **47.** 347. 1902. — [10] W. B. HARDY, Pr. Cambr. S. **12.** 201. 1903. V. HENRI und A. MEYER, C. R. **138.** 154. 1904. — [11] BLYTHSWOOD, Ph. M. **7.** 233. 1904. — [12] F. GIESEL, B. Ch. G. **35.** 3605. 1902. W. RAMSAY u. F. SODDY, Pr. R. S. **72.** 204. 1903. — [13] F. GIESEL, Naturforscher-Vers. München 1899. H. BECQUEREL u. P. CURIE, C. R. **132.** 1289. 1901. F. HIMSTEDT u. W. A. NAGEL, A. Ph. **4.** 537. 1901. W. B. HARDY u. H. K. ANDERSON, Pr. R. S. **72.** 393. 1903. — [14] WALKHOFF, Phot. Rundschau, Okt. 1900. F. GIESEL, B. Ch. G. **33.** 3569. 1900. DANYSZ, C. R. **136.** 1903. — [15] E. ASCHKINASS u. W. CASPARI, A. Ph. **6.** 570. 1901. G. BOHN, C. R. **137.** 883. 1903. — [16] P. CURIE u. A. LABORDE, ibid. **136.** 673. 1903.

mit Hilfe eines gewöhnlichen Thermometers zeigen, daß 1 g Radiumbromid beständig 5° höher temperiert ist als die Umgebung. CURIE und LABORDE bestimmten die Wärmemenge, welche von einer gewissen Radiummenge in einer Stunde entwickelt wird, mit Hilfe des Eiskalorimeters zu ungefähr 100 g cal. für 1 g Radium; RUNGE und PRECHT[1] fanden auf gleichem Wege 105 g cal., PRECHT[2] in einer zweiten Bestimmung 113,3 g cal.

Von DEWAR[3] wurde die Wärmeentwickelung durch Radium auch dadurch gezeigt, daß er flüssige Gase durch die Wärme aus Radium zum Verdampfen brachte, die entwickelte Gasmenge bestimmte, aus dieser und der Verdampfungswärme die abgegebene Wärmemenge berechnete. Von 0,7 g Radiumbromid erhielt er 73 cm^3 Wasserstoff in der Minute.

CURIE beobachtete, daß die Wärmeentwickelung von frisch auskristallisiertem Radiumchlorid zeitlich nicht konstant ist, sondern unter allmählichem Anwachsen erst nach einiger Zeit einen konstanten Endwert annimmt. Wie wir weiter unten sehen werden, gilt das gleiche von der α- und β-Strahlung einer frisch auskristallisierten Radiumverbindung. Es wird nämlich durch die Umwandlung der Radiumatome Emanation gebildet, aus dieser entsteht wiederum ein neuer Körper, die Induktion. Emanation und Induktion häufen sich nun in dem festen Präparat so lange in wachsender Menge an, bis sich zwischen ihrem Entstehen und Verschwinden ein Gleichgewichtszustand hergestellt hat; solange wächst dann auch die gesamte Aktivität und die gesamte Wärmeentwickelung der Radiumverbindung. RUTHERFORD und BARNES[4] trennten von einem Radiumpräparat von konstanter Aktivität die in ihm aufgespeicherte Menge Emanation ab und bestimmten einerseits die Wärmeabgabe durch das Radium ohne Emanation, andererseits diejenige durch die Emanation. Sie fanden, daß 1 g Radium im Zustande konstanter Aktivität in der Stunde 110 g cal. abgibt. Radium allein liefert unmittelbar nach Abtrennung der Emanation weniger als zuvor nnd zwar nimmt die entwickelte Wärme erst bis zu einem Minimum ab infolge des Verschwindens der in ihr noch aufgespeicherten Induktion, darauf nimmt sie mit der Zeit wieder zu infolge von Neubildung und Aufspeicherung von Emanation und erreicht schließlich einen konstanten Endwert; dieser ist gleich dem Werte vor Abtrennung der Emanation. Das Minimum der Wärmeentwickelung beträgt etwa 30 % des Maximums. Die Wärmeabgabe durch die Emanation hingegen nimmt erst bis zu einem Maximum zu, um darauf langsam auf Null zu sinken. Die Wärmeabgabe aus einem Radiumpräparat kommt demnach nicht dem Radium allein zu, sondern verteilt sich wie die α-, β- und γ-Strahlung auf die einzelnen radioaktiven Umwandlungsstufen des Radiums. Entsprechend dem Umstand, daß die meiste Energie an die α-Strahlen gebunden ist, geht die Änderung in der Wärmeabgabe parallel der Änderung in der α-Strahlung des Radiums und seiner Umwandlungsprodukte.

II. Radioaktive Umwandlung.

§ 10. **Begriff des chemischen Atoms, Umwandlungshypothese.** — Die Erfahrung hat die Chemie dazu geführt, Massenindividuen zu definieren; insofern es ihr bis jetzt nicht gelang, sie weiter zu teilen, hat sie dieselben Atome genannt. Und in der Tat, insofern mit den gewöhnlichen chemischen Hilfsmitteln eine Teilung der chemischen Atome unmöglich ist, können wir sie als chemisch unteilbar betrachten. Wir dürfen uns indes nicht an das Wort Atom klammern und seinem philologischen Sinn nach postulieren, daß das chemische Atom überhaupt unteilbar sei.

[1] C. RUNGE u. J. PRECHT, B. B. 1903. p. 783. — [2] J. PRECHT, V. D. Ph. G. **6.** 101. 1904. — [3] J. DEWAR, Brit. Ass. 1903. — [4] E. RUTHERFORD u. H. T. BARNES, Ph. M. **7.** 202. 1904.

Es ist schwer, den Begriff des chemischen Atoms scharf zu definieren. Wir können vorderhand nur folgende zwei Merkmale namhaft machen: Das chemische Atom ist mit den gewöhnlichen chemischen Hilfsmitteln nicht teilbar; es ist ihm ein charakteristisches Linienspektrum eigen. Und wenn im folgenden von chemischen Atomen die Rede ist, so sollen damit die von der Chemie als solche bezeichneten Elemente gemeint sein.

In der Ionisierung eines chemischen Atoms lernen wir den ersten und einfachsten Fall einer Teilung chemischer Atome kennen; sie besteht ja darin, daß von dem chemischen Atom ein negatives Elektron abgetrennt wird. Die Erscheinung, daß ein chemisches Atom eine große Anzahl von Wellenlängen des Lichtes auszustrahlen vermag, führt uns zu der Annahme, daß ein chemisches Atom aus zahlreichen diskreten Teilen, wahrscheinlich positiven und negativen Elementarquanten aufgebaut ist. Unter diesem Gesichtspunkt müssen wir einen Zerfall und eine darauffolgende Neuanordnung der Teile eines chemischen Atoms oder eine Umwandlung chemischer Atome für möglich halten.

An den radioaktiven Elementen beobachten wir einerseits eine spontane Entwickelung von Energie, andererseits eine beständige Neubildung von chemischen Stoffarten. Wir verknüpfen beide Erscheinungen durch die Annahme, daß die spontane Energieentwickelung die Begleiterscheinung einer spontanen Umwandlung gewisser Stoffarten sei. Da wir zudem finden, daß die Eigenschaft der Radioaktivität ausschließlich an die Atome eines Elements und nicht an seine Verbindung mit andersartigen chemischen Atomen geknüpft ist, so bilden wir uns die Hypothese, daß die Radioaktivität in einer spontanen Umwandlung chemischer Atome bestehe. Diese Umwandlungshypothese der Radioaktivität ist allen folgenden Ausführungen zugrunde gelegt; sie ist besser als alle anderen bis jetzt vorgeschlagenen Hypothesen[1] geeignet, die an radioaktiven Substanzen beobachteten Erscheinungen zwanglos und systematisch zu erklären. Sie wurde angedeutet von S. CURIE und H. BECQUEREL und begründet von RUTHERFORD und SODDY.

Gemäß der an den radioaktiven Elementen und ihren Umwandlungsstufen ausgebildeten Umwandlungshypothese wollen wir die Bezeichnung „radioaktiv" ausschließlich nur auf solche Stoffe anwenden, in denen eine Umwandlung eines chemischen Elements stattfindet. Diese Umwandlung ist in der Regel von der spontanen Aussendung elektrischer Strahlen begleitet. Es kommen aber auch Umwandlungen von Atomen vor, in denen solche Strahlen nicht auftreten; ohne uns an den philologischen Sinn des Wortes „radioaktiv" zu klammern, wollen wir auch solche Stoffe zu den radioaktiven rechnen. Dagegen dürfen wir chemische Prozesse, in denen lediglich Zerfall oder Neubildung von Molekülen stattfindet, nicht deswegen radioaktiv nennen, weil in ihnen ionisierende oder photographisch wirksame Strahlen spontan zur Entwickelung kommen; Ozon, bei dessen Zerfall Ionisierung eintreten soll, Chininsulfat, das bei Abkühlung ionisierende Strahlen aussendet, und andere derartige Stoffe sind nicht den radioaktiven Elementen anzureihen.

§ 11. **Gesetz der radioaktiven Umwandlung, Messung der Aktivität.** — Es bezeichne n die momentan vorhandene Anzahl umwandlungsfähiger Atome, t die Zeit. Entsprechend der Spontanität des Zerfalls der einzelnen Atome ist dann die Zahl der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome proportional der Zahl n zu setzen. Das Differentialgesetz der radioaktiven Umwandlung ist demnach

$$\frac{dn}{dt} = -\lambda \cdot n \quad .$$

Die Proportionalitätskonstante λ heiße die radioaktive Konstante, der Differential-

[1] J. STARK, Vorgeschlagene Erklärungen der Radioaktivität (Jahrb. d. Rad. u. Elektronik I. 70. 1904).

quotient dn/dt die Wandlungsstärke. Aus dem Differentialgesetz erhält man durch Integration das Integralgesetz $n = n_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$. Hierin ist n_0 die Zahl der umwandlungsfähigen Atome, die zur Zeit $t = 0$ vorhanden ist.

In den meisten Fällen tritt bei dem Zerfall eines chemischen Atoms die Aussendung von Strahlen auf. Wir wollen die Intensität dieser Strahlen durch eine ihrer Wirkungen messen. Die in der Zeiteinheit ausgesandte Strahlenenergie ist dann offenbar proportional der Wandlungsstärke der aktiven Substanz, und bezeichnen wir das Maß dieser Energie als Aktivität A, so haben wir die Aktivität A proportional dem Produkt aus radioaktiver Konstante λ und Zahl n der umwandlungsfähigen Atome zu setzen, also $A = a \cdot \lambda \cdot n$, wo a ein Proportionalitätsfaktor ist. Wie man sieht, ist eine Substanz um so stärker aktiv, je mehr umwandlungsfähige Atome sie enthält und je schneller diese zerfallen.

Die Konstante a hängt ab von den speziellen Versuchsbedingungen, unter denen man arbeiten will. Um die Aktivität einer Substanz zu messen, wäre es zu schwierig, die ausgestrahlte Energie in absolutem Maße zu bestimmen. In den meisten Fällen wird es genügen, die Aktivitäten verschiedener Substanzen miteinander zu vergleichen, so daß aus dem Verhältnis A_1/A_2 der Faktor a fortfällt. Entsprechend den verschiedenen Arten von Strahlen, welche aktive Körper auszusenden vermögen, kann man die Aktivität durch Vergleich der α- oder der β-Strahlungen bestimmen und so die α- oder β-Aktivität messen.

Es ist nicht zu empfehlen, die Strahlungsintensitäten aktiver Stoffe durch ihre Wirkungen auf die photographische Platte oder auf einen Fluoreszenzschirm zu messen. Denn beide Methoden liefern quantitativ ganz unzuverlässige Werte, selbst in qualitativer Hinsicht sind die zwei Wirkungen nur mit großer Vorsicht als Indikatoren einer Aktivität zu verwenden. Die einzige brauchbare Methode zur Messung von Aktivitäten ist die elektrische. Diese benützt die ionisierende Wirkung der Strahlen aktiver Substanzen. Man kann sie in verschiedener Art und mit verschiedenen elektrischen Meßinstrumenten: Elektroskop, Elektrometer, Galvanometer zur Anwendung bringen. In allen Fällen sollen folgende Forderungen erfüllt werden.

Erstens grenzt man das von den Strahlen ionisierte Volumen allseitig ab. Man faßt es beispielsweise zwischen parallele Platten- oder konzentrische Zylinderelektroden.

Zweitens wählt man den Abstand der Elektroden nicht zu klein, um möglichst viele Strahlen im Gase zur Absorption zu bringen. Auch darf der Abstand andererseits nicht so groß sein, daß sich kein Sättigungsstrom mehr gewinnen läßt.

Drittens wählt man nämlich die Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden so groß, daß die elektrische Strömung zwischen ihnen gesättigt ist, d. h. daß sämtliche von den Strahlen erzeugte Ionen von dem elektrischen Felde an die Elektroden geführt werden (E. i. G. § 41). Indem man eben den Sättigungsstrom mißt, gewinnt man ein Maß der Ionisierungsstärke und damit der Strahlungsintensität. Ob man Sättigungsstrom hat, soll man in jedem einzelnen Falle dadurch kontrollieren, daß man prüft, ob bei Erhöhung der Elektrodenspannung die Stromstärke weiter steigt.

Viertens verteilt man den aktiven Stoff möglichst gleichmäßig in dünner Schicht auf der einen Elektrode und behält in einer Reihe vergleichender Messungen dieselbe Dicke und Fläche der aktiven Schicht bei.

Fünftens verschafft man sich darüber Klarheit, ob man eine α- oder β-Aktivität oder eine α, β-Aktivität mißt. Man mißt zu diesem Zweck den Sättigungsstrom einmal, wenn die aktive Schicht unbedeckt, und einmal, wenn sie mit einer dünnen Aluminiumfolie bedeckt ist. Im zweiten Falle erhält man wegen der Absorption der α-Strahlen nur die β-Aktivität.

Sechstens empfiehlt es sich, als Aktivitätsnormale eine Uranverbindung zu wählen, am besten Uranylnitrat. Denn dieses besitzt sowohl α- als auch β-Aktivität

von großer Konstanz. Man vergleicht also α- oder β- oder α, β-Aktivität einer beliebigen Substanz mit der entsprechenden Aktivität einer gleich dicken und gleich großen Schicht von fein gepulvertem Uranylnitrat.

Als spezifische Aktivität definiert man die Aktivität der Gewichtseinheit einer Substanz, verglichen mit der entsprechenden Aktivität einer Aktivitätsnormale. Ist die spezifische Aktivität einer Substanz (Radiumbromid) sehr groß, verglichen mit derjenigen der Aktivitätsnormale, so bringt man eine sehr kleine Gewichtsmenge von ihr in Lösung oder in Mischung mit einem inaktiven Körper, bestimmt die spezifische Aktivität in der Verdünnung und berechnet aus deren Größe rückwärts die spezifische Aktivität der konzentrierten Substanz.

Die elektrische Messung der Aktivität dient einmal dazu, chemisch verschiedenartige Substanzen hinsichtlich ihrer Radioaktivität miteinander zu vergleichen. Dieser Vergleich kann freilich deswegen nur ein roher sein, weil die Strahlungen verschiedenartiger Substanzen im allgemeinen ihrer Qualität nach voneinander verschieden sind. Einwandsfrei dagegen ist die Anwendung der elektrischen Methode zum Vergleich verschiedener Konzentrationen des gleichen aktiven Stoffes. Auch für die Untersuchung der zeitlichen Änderung der Aktivität einer und derselben Substanz ist die elektrische Methode qualitativ und quantitativ genügend.

§ 12. **Allgemeines über aktive Emanation und Induktion.** — Einen entscheidenden Anteil an der Gesamtaktivität eines Präparates besitzt in vielen Fällen die aktive Emanation und ihr Umwandlungsprodukt die aktive Induktion. So manche scheinbaren Widersprüche und Rätsel in mehreren experimentellen Untersuchungen erklären sich daraus, daß in ihnen auf das Verschwinden und Auftreten der Emanation und Induktion nicht genügend Rücksicht genommen wurde.

Unter Emanation[1] aktiver Elemente verstehen wir heutzutage ein materielles Gas, das bei der Umwandlung der aktiven Elemente in erster oder zweiter Stufe entsteht. Diese gasförmige Emanation verwandelt sich langsam ihrerseits selbst wieder in eine andere chemische Stoffart und besitzt darum ebenso wie das Mutterelement die Eigenschaft der Aktivität. Eine derartige Emanation geben die Elemente Radium, Aktinium und Thor aus.

Als Gas entweicht die Emanation durch Diffusion aus der festen oder gelösten Verbindung des Mutterelements in die darüber befindliche Atmosphäre. Durch Erhitzen der festen Verbindung kann die in ihr okkludierte Emanation ausgetrieben werden. Zwischen dem Partialdruck der Emanation in der Lösung der Muttersubstanz und dem Partialdruck in dem darüber befindlichen Gasraume stellt sich nach einiger Zeit Gleichgewicht her. Je größer der Gasraum ist, desto mehr Emanation entweicht aus der Lösung. Solche Lösungen, die an der freien Luft stehen, besitzen darum keinen großen Gehalt an Emanation.

In einem zweiten Gase breitet sich die aktive Emanation wie ein gewöhnliches Gas durch Diffusion aus; aus dem Diffusionskoeffizienten kann man angenähert ihr Molekulargewicht ermitteln.

Für die Radiumemanation ist von RAMSAY und SODDY auch bereits die Gültigkeit des MARIOTTEschen Gesetzes nachgewiesen worden. Sie und die Thoremanation wurden von RUTHERFORD und anderen durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen zur Kondensation gebracht. Diese Eigenschaft kann man benutzen, um die aktive Emanation in einer kleinen Röhre zu konzentrieren. Man hält diese nämlich durch Eintauchen in flüssige Luft auf einer Temperatur unterhalb des Kondensationspunktes der Emanation und läßt diese zusammen mit Luft oder Wasserstoff von ihrer Muttersubstanz weg durch die gekühlte Röhre strömen.

---

[1] F. HIMSTEDT, Die gasförmigen Eigenschaften der Emanation radioaktiver Substanzen. Jahrb. d. Rad. u. Elektronik. 1. 138. 1904).

In chemischer Hinsicht sind die Thor-, Radium- und Aktiniumemanation voneinander und von den bis jetzt bekannten Gasen verschieden, sie verhalten sich chemisch träge wie die Gase der Argongruppe.

Durch Umwandlung der Emanationsatome entstehen in den drei bis jetzt bekannten Fällen neue Stoffarten, die Thor-, Radium- und Aktiniuminduktionen, die ihrerseits ebenfalls wieder aktiv sind, also einer Umwandlung unterliegen. Diese Induktionen, in ihrer Aktivität voneinander und von den erzeugenden Emanationen verschieden, verhalten sich nach den vorliegenden Erfahrungen in der Hauptsache wie feste Körper. Ihre Teilchen setzen sich aus der Emanation auf der Oberfläche benachbarter fester Körper ab, oder sammeln sich da, wo Emanation okkludiert ist, im Innern von festen und flüssigen Körpern an und werden von Niederschlägen in Flüssigkeiten adsorbiert. Ist ein Betrag von Induktion auf einer festen Fläche niedergeschlagen worden, so kann er durch entsprechende Temperaturerhöhung (Rotglut) nach benachbarten kälteren Wänden destilliert werden.

Wenn die Emanation mit einem anderen Gase gemischt ist und ein größeres Volumen einnimmt, so entstehen durch ihre Umwandlung überall in dem Gasvolumen Induktionsteilchen. Diese setzen sich langsam auf angrenzende feste Oberflächen ab. Dieses Absetzen der Induktionsteilchen kann auf eine Fläche künstlich konzentriert und auch beschleunigt werden, indem man die Fläche elektrisch negativ ladet.

Führt man aus einem aktiven Stoffe durch geeignete Mittel beständig die neu gebildete Emanation fort, so verhindert man auch, daß sich deren Umwandlungsprodukt, die Induktion, in dem Körper ansammelt. Schließt man solche aktive Stoffe, die eine Emanation entwickeln, nicht luftdicht in Gefäßen ab, so diffundiert aus ihnen beständig Emanation in die Laboratoriumsräume und infiziert hier die Luft und sämtliche Oberflächen sowohl durch ihre eigene Gegenwart als auch durch die aus ihr sich bildende Induktion. Bläst man gegen ein Emanation lieferndes Präparat, während dessen Aktivität bestimmt wird, so nimmt diese infolge der Fortführung von Emanation ab.

§ 13. **Inaktive Umwandlungsprodukte.** — Die Emanation und die Induktion stellen radioaktive Umwandlungsprodukte ihrer Mutterelemente dar. Sie können dank ihrer ionisierenden Strahlung auch dann noch nachgewiesen werden, wenn sie nur in äußerst geringer Menge vorhanden sind. Nun muß die Umwandlung eines Radioelements schließlich zu einem Element führen, das stabil und darum inaktiv ist. Dieses inaktive Umwandlungsprodukt kann natürlich nicht mehr mit Hilfe des Elektrometers an einer ihm eigentümlichen Strahlung erkannt werden; da entsprechend der äußerst langsamen Umwandlung der Radioelemente in der Zeiteinheit nur eine äußerst geringe Menge von ihm entsteht, so ist von vornherein zu erwarten, daß der Nachweis inaktiver Umwandlungsprodukte der Radioelemente mit Hilfe der Wage in den meisten Fällen unmöglich sein wird. Ja selbst der viel empfindlicheren spektralanalytischen Methode wird es nur in wenigen Fällen gelingen, inaktive Umwandlungsprodukte zu entdecken.

Ein inaktives Umwandlungsprodukt tritt notwendig am Ende der Reihe der Umwandlungsstufen eines Radioelements auf. Aber es kann sich auch bei der Umwandlung eines aktiven Produktes in das folgende aktive Produkt ein inaktives Element als Nebenprodukt bilden. Als solches inaktives Nebenprodukt bei radioaktiven Umwandlungen haben wir die Teilchen der α-Strahlen zu betrachten; nach Einbuße ihrer Geschwindigkeit lagern sie negative Elektronen an sich und werden so neutrale Atome und zwar gemäß ihrer spezifischen Ladung (§ 4) Wasserstoff- oder Heliumatome. Diese α-Strahlen und die aus ihnen gebildeten neutralen Atome treten beispielsweise bei Radium bei der Umwandlung Radium-Emanation, und bei der Umwandlung Emanation-Induktion auf.

Bis jetzt ist es nur in einem Falle gelungen, bei einem Radioelement ein inaktives Umwandlungsprodukt nachzuweisen und zwar bei dem relativ schnell zerfallenden Element Radium. RUTHERFORD und SODDY[1] sprachen die Vermutung aus, daß Helium oder Argon inaktive Umwandlungsprodukte von Radioelementen seien, da sie immer in radioaktiven Mineralien gefunden werden. RAMSAY und SODDY[2] isolierten die Emanation des Radiums von anderen Gasen und beobachteten an ihr zunächst ein neues Spektrum; nach einiger Zeit verschwand dieses und machte dem Spektrum des Heliums Platz. Daß Radium bezw. seine Emanation Helium aus sich bildet, wurde seitdem von P. CURIE und J. DEWAR[3], von INDRIKSON[4] und HIMSTEDT und G. MEYER[5] bestätigt. Ob das Helium aus den α-Strahlen gebildet wird oder das inaktive Endprodukt der ganzen Reihe der Umwandlungen des Radiums darstellt, müssen erst weitere Untersuchungen ergeben.

§ 14. **Einfache Aktivität, die radioaktive Konstante.** — Ist in einem Stoffe nur ein einziges Element in der Umwandlung begriffen, so wollen wir von einer einfachen Aktivität sprechen. Spielen sich dagegen in ihm gleichzeitig mehrere Umwandlungen ab, so sei seine Aktivität mehrfach genannt. Einfache Aktivität haben wir beispielsweise, wenn in einem Gasvolumen nur aktive Emanation vorhanden ist, wenn also die aus ihr sich bildende Induktion beständig entfernt wird; mehrfach dagegen ist die Aktivität, wenn gleichzeitig die Emanation und die Induktion vorhanden sind.

Gemäß dem Gesetz der radioaktiven Umwandlung nimmt in einem Präparat mit einfacher Aktivität die Zahl der umwandlungsfähigen Atome nach dem Exponentialgesetz ab: $n = n_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$. Dementsprechend wird auch die elektrisch gemessene Aktivität des Präparats mit der Zeit kleiner und zwar nach dem Gesetz:

$$A = a \cdot n \cdot \lambda = a \cdot \lambda \cdot n_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad .$$

Logarithmiert man beide Seiten dieser Gleichung, so erhält man

$$\text{lognat}\, A = - \lambda \cdot t + C \quad ,$$

wo C eine Konstante ($\text{log nat}\, a \cdot \lambda\, n_0$) ist. Ermittelt man also für verschiedene Zeiten die Aktivitäten und trägt als Abszissen die Zeiten, als Ordinaten die Aktivitäten an, so erhält man eine Gerade. Der tang des Winkels, welchen diese Gerade mit der Zeitachse bildet, ist gleich der radioaktiven Konstante λ. Ergibt die graphische Darstellung der Logarithmen der Aktivitäten in ihrer Abhängigkeit von der Zeit nicht eine Gerade, so darf man mit Sicherheit daraus schließen, daß die Aktivität des untersuchten Stoffes nicht einfach, sondern mehrfach war.

Der Fall der einfachen Aktivität ist deswegen besonders wichtig, weil er zur sicheren Bestimmung der radioaktiven Konstante λ dient. Diese stellt ein neues Charakteristikum der Elemente, speziell der Radioelemente dar; ihre Werte für die verschiedenen Radioelemente und ihre Umwandlungsprodukte sind in sehr weiten Grenzen voneinander verschieden. Die Ermittelung von λ für eine einfach aktive Substanz, gestattet vorderhand sicherer und bequemer als jedes andere physikalische oder chemische Mittel die Identifizierung eines Radioelements. Gewinnen wir beispielsweise aus einem beliebigen Stoffe ein aktives Gas, dessen radioaktive Konstante gleich derjenigen der Radiumemanation ist, so können wir mit Sicherheit behaupten, daß das Gas Radiumemanation ist. Und falls der Stoff andauernd diese Emanation abgibt, so können wir schließen,

[1] E. RUTHERFORD u. F. SODDY, Ph. M. **4.** 582. 1902. — [2] W. RAMSAY u. F. SODDY, Pr. R. S. **72.** 204. 1903. — [3] P. CURIE u. J. DEWAR, C. R. **138.** 190. 1904. — [4] TH. INDRIKSON, Ph. Z. **5.** 214. 1904. — [5] F. HIMSTEDT u. G. MEYER, Ber. Naturf. Ges. Freiburg **14.** 222. 1904.

daß in ihm Radium enthalten ist. Und finden wir einmal einen Stoff, aus dem wir durch gewisse chemische oder physikalische Prozesse immer wieder von neuem einen einfach aktiven Stoff abtrennen können, dessen radioaktive Konstante mit keiner der Umwandlungsprodukte der bekannten Radioelemente übereinstimmt, so haben wir in dem Stoffe ein neues Radioelement vor uns.

Gemäß der Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = -n \cdot \lambda$$

hat die radioaktive Konstante die Dimension einer reziproken Zeit (sec^{-1}). Ihr reziproker Wert $\vartheta = 1/\lambda$ stellt gemäß der Gleichung

$$n = n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\vartheta}}$$

die Zeit dar, welche vergeht, bis die Anzahl der umwandlungsfähigen Atome oder die Aktivität des betrachteten Stoffes auf etwa 37 % ihres anfänglichen Wertes

$$\left(\frac{n}{n_0} = \frac{1}{e} = \frac{1}{2{,}718\ldots}\right)$$

abgenommen hat.

Um λ zu bestimmen, hat man das zugehörige Element zu isolieren und unmittelbar darauf, bevor ein eventuelles Umwandlungsprodukt in größerer Menge sich ansammeln kann, die Aktivität zu verschiedenen Zeiten zu messen. Die Abtrennung kann bei einigen Umwandlungsprodukten (UrX, ThX) durch chemische Trennung erfolgen. Eine Emanation trennt man durch Erhitzen oder Auflösen der festen Verbindung ab. Eine Induktion isoliert man dadurch, daß man sie aus der Emanation heraus auf eine negativ geladene Fläche niederschlägt. Die Zeitbeobachtungen sind natürlich nur bei den rasch sich umwandelnden Stoffen möglich, bei den Umwandlungsprodukten von Radium, Thor, Uran und Aktinium. Bei diesen selbst geht die Umwandlung so langsam vor sich, daß sich λ aus Zeitbeobachtungen nicht ermitteln läßt; bei ihnen kann man indes in einigen Fällen λ aus dem Zustand der konstanten Aktivität (§ 15) ableiten.

§ 15. **Mehrfache Aktivität.** — In einem Stoffe seien zur Zeit t von einem Element n_1 umwandlungsfähige Atome vorhanden, zur Zeit $t = 0$ sei $n_1 = N_1$. Zu dieser Zeit $t = 0$ sei noch nicht das erste Umwandlungsprodukt des Elements vorhanden, sondern soll sich erst von da ab in dem Stoffe neben dem Mutterelement ansammeln können; zur Zeit t sei die Anzahl der Atome des Tochterelements n_2, dieses sei selbst aktiv, besitze die radioaktive Konstante λ_2, sein eigenes Umwandlungsprodukt sei entweder inaktiv oder werde dauernd aus dem Stoffe entfernt. Wir betrachten also den Fall zweifacher Aktivität des Mutter- und ersten Tochterelements.

Es gilt in diesem Falle

$$\frac{dn_1}{dt} = -n_1 \cdot \lambda_1 \quad ,$$

ferner

$$n_1 = N_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} \quad .$$

Die Größe n_2 hängt erstens ab von dem Betrage der Neubildung aus n_1; es mögen aus einem Mutteratome ν_{12} Tochteratome hervorgehen; jener Betrag ist dann für die Zeiteinheit

$$-\nu_{12} \frac{dn_1}{dt} = \nu_{12} \cdot n_1 \cdot \lambda_1 \quad .$$

Zweitens verschwinden durch Umwandlung von dem Tochterelement in der Zeiteinheit beständig $n_2 \cdot \lambda_2$ Atome. Wir haben darum

$$\frac{d n_2}{d t} = \nu_{12} \cdot n_1 \cdot \lambda_1 - n_2 \cdot \lambda_2 \quad .$$

Durch Auflösung dieser Differentialgleichung erhält man

$$n_2 = \frac{\lambda_1 \cdot \nu_{12} \cdot N_1 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[e^{(\lambda_2 - \lambda_1) \cdot t} - 1\right] = \frac{\lambda_1 \cdot \nu_{12} \cdot N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[e^{-\lambda_1 \cdot t} - e^{-\lambda_2 \cdot t}\right] \quad .$$

Die Aktivität der Mischung aus Mutter- und Tochterelement setzt sich aus den Aktivitäten der zwei Elemente zusammen. Es ist, wie eine einfache Rechnung ergibt,

$$A = [a_1 \cdot (\lambda_2 - \lambda_1) + a_2 \cdot \lambda_1 \cdot \nu_{12}] \frac{\lambda_1 \cdot N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_1 \cdot t} - \frac{a_2 \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot \nu_{12} N_1}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{-\lambda_2 \cdot t}$$

oder

$$A = k_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} - k_2 e^{-\lambda_2 \cdot t} \quad .$$

wo k_1 und k_2 Konstanten.

Wie man sieht, kann die zweifache Aktivität eine verwickelte Funktion der Zeit sein. Wir betrachten zunächst den Fall, daß λ_1 sehr klein ist gegen λ_2; dieser Fall liegt vor, wenn wir die zweifache Aktivität der Radioelemente Thor, Uran und Radium und ihrer ersten Umwandlungsprodukte Thor X, Uran X und Radiumemanation haben. In diesem Falle ist

$$A = \lambda_1 \cdot N_1 \left[a_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} - a_2 \cdot \nu_{12} \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t}\right] \quad .$$

Da der Differentialquotient

$$\frac{d A}{d t} = \lambda_1 \cdot N_1 \left[a_2 \cdot \nu_{12} \cdot \lambda_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} - a_1 \cdot \lambda_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}\right]$$

positives Vorzeichen hat, so steigt die Aktivität unmittelbar nach $t = 0$, also nach Beginn der Ansammlung des Tochterelements erst rasch an, um dann langsam einem sehr ausgedehnten Maximum zuzustreben.

Ein zweiter extremer Fall besteht darin, daß λ_1 klein ist gegen λ_2, daß also, wie bei der Thoremanation und der aus ihr entstehenden Induktion, das Mutterelement viel rascher stirbt als das Tochterelement. In diesem Falle nimmt die Gesamtaktivität erst bis zu einem Minimum ab, dann bis zu einem Maximum wieder zu, darauf sinkt sie andauernd bis Null.

§ 16. **Konstante Aktivität oder radioaktives Gleichgewicht.** — Einfache Aktivität nimmt bei wachsender Zeit dauernd ab; mehrfache Aktivität kann in beträchtlichen Zeiträumen zeitlich so gut wie konstant sein. Dies tritt ein, wenn das Mutterelement zeitlich in konstanter Menge vorhanden ist, wenn es sich, verglichen mit der Zeitdauer der Beobachtung, nur äußerst langsam umwandelt und wenn seine sämtlichen aktiven Umwandlungsprodukte ihre größtmögliche Menge erreicht haben, wenn also von jedem einzelnen Umwandlungsprodukt in der Zeiteinheit ebensoviele Atome neu sich bilden, als durch Zerfall verschwinden. In diesem Falle radioaktiven Gleichgewichts gilt die Beziehung

$$n_0 \cdot \lambda_0 = n_1 \cdot \lambda_1 = n_2 \cdot \lambda_2 = \cdots$$

Im radioaktiven Gleichgewicht ist von einem jeden Umwandlungsprodukt die maximale Menge (N_m) vorhanden, die sich für die betreffende Menge des Mutterelements in dem Präparat ansammeln kann. Um dies auszudrücken, seien in die obige Gleichung große Buchstaben eingeführt

$$N_0 \cdot \lambda_0 = N_1 \cdot \lambda_1 = N_2 \cdot \lambda_2 \quad .$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß aus einem Mutteratom immer nur ein Tochteratom entsteht. $N_0 \cdot \lambda_0 = q_1$ gibt an, wie viele Atome des ersten Umwandlungsprodukts in der Zeiteinheit neu gebildet werden; N_1 ist die Maximalzahl seiner Atome im radioaktiven Gleichgewicht. Im Falle der Emanation läßt sich nun N_1 und q_1 bestimmen. Rutherford und Soddy ließen 30 mg Radiumchlorid von der Aktivität 1000 (bezogen auf Uran) erst konstante Aktivität annehmen, lösten dann das Präparat in Wasser, führten die frei werdende Emanation durch Ausspülen mit Luft in einen Raum mit zwei Elektroden und maßen hier mittels des Sättigungsstromes ($i_0 = \varkappa \cdot N_1$) die Menge der vorhandenen Emanation. Darauf spülten sie die Lösung erst noch einmal gut mit Luft aus und ließen sie dann 105 Minuten verschlossen stehen. In dieser Zeit sammelte sich in ihr die Emanationsmenge $N_{t_1} = q_1 \cdot 105 \cdot 60$. Nach 105 Minuten spülten sie diese Emanationsmenge N_{t_1} wieder wie zuvor in den Meßraum hinüber und maßen N_{t_1} ebenfalls durch den Sättigungsstrom ($i_t = \varkappa \cdot N_{t_1}$) So erhielten sie für N_{t_1}/N_1 den Wert 0,0131. Hieraus ergibt sich, bei Berücksichtigung einer kleinen Korrektion für die Umwandlung eines Teiles der Emanation während 105 Minuten, die Größe

$$\frac{N_1}{q_1} = 480000 \quad .$$

Nach der Theorie muß sein

$$q_1 = N_1 \cdot \lambda_1 \quad \text{oder} \quad \frac{N_1}{q_1} = \frac{1}{\lambda_1} \quad ;$$

nun ist der reziproke Wert der radioaktiven Konstante, der für die Emanation aus Zeitbeobachtungen gefunden wird,

$$\frac{1}{\lambda_1} = 463000 \quad .$$

Die Forderung der Theorie, daß die Gleichung

$$\frac{N_1}{q_1} = \frac{1}{\lambda_1}$$

gelten muß, wird also durch die Messung bestätigt.

Der Fall des radioaktiven Gleichgewichts ist noch für die Bestimmung der radioaktiven Konstante des Mutterelements wichtig. Sowie nämlich λ sehr klein ist, läßt es sich nicht aus Zeitbeobachtungen ermitteln. In diesem Falle kann man nun fürs Erste annehmen, daß aus einem Atom des Mutterelements nur ein Atom von einem jeden Umwandlungsprodukt entsteht, daß also aus einem Radiumatom nur ein β-Strahl oder nur ein Emanationsatom kommt. Soviel β-Strahlen (N_β) oder Emanationsatome (q_1) dann eine bestimmte Radiummenge N_0 in der Zeiteinheit bei konstanter Aktivität entwickelt, ebensoviele Radiumatome zerfallen in der Zeiteinheit. Es gilt also

$$N_0 \cdot \lambda_0 = N_\beta = q_1 \quad .$$

Nun sendet (§ 7) 1 g Radium ($N_0 = 3{,}7 \cdot 10^{21}$ Radiumatome) in der Zeiteinheit $N_\beta = 2{,}5 \cdot 10^{10}$ negative Elektronen oder β-Strahlen aus. Folglich ist die radioaktive Konstante des Radiums selbst $\lambda_0 = 6{,}7 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{sec}^{-1}$. Von Ramsay und Soddy wurde andererseits gefunden, daß 1 g Radium in der Sekunde $3 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{cm}^3$ Emanation abgibt. Nehmen wir als Anzahl von Gasmolekülen in 1 cm^3 unter normalen Verhältnissen den Wert $2{,}43 \cdot 10^{19}$, so ergibt sich $q_1 = 7{,}3 \cdot 10^{10}$ und darum λ_0 nach dieser Methode zu $2 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{sec}^{-1}$.

§ 17. **Unabhängigkeit der radioaktiven Umwandlung von den physikalischen und chemischen Bedingungen.** — Die radioaktive Umwandlung eines Elements ist unabhängig von der Konzentration der aktiven Substanz. Durch eine große Anzahl von Messungen verschiedener Beobachter ist nämlich fest-

gestellt, daß die einfache Aktivität eines einzelnen aktiven Umwandlungsprodukts (UrX, ThX, Emanation, Induktion) nach dem Exponentialgesetz $A = A_0 e^{-\lambda \cdot t}$ abklingt. Dieses aber ist das Gesetz der monomolekularen Reaktion. Daß auch die Umwandlung des sehr langsam zerfallenden Mutterelements unabhängig von der Konzentration ist, hat RUTHERFORD[1] für Radium experimentell nachgewiesen. Er maß die γ-Aktivität einmal von festem konzentrierten Radiumbromid und einmal von der gleichen Menge bei ungefähr 1000 facher Verdünnung. Er erhielt für beide Konzentrationen die gleichen γ-Aktivitäten. Das Radiumpräparat war hierbei luftdicht in Glas eingeschlossen, so daß die Emanation nicht entweichen konnte; die Aktivität war konstant; die γ-Aktivität wurde zur Messung zu dem Zwecke gewählt, um die Vergrößerung der Absorption bei der Verdünnung möglichst wenig merkbar zu machen.

Ferner hat sich gezeigt, daß die radioaktive Konstante eines einzelnen Umwandlungsprodukts, sowie die konstante Gesamtaktivität eines komplex aktiven Präparats unabhängig ist, von der Art der chemischen Bindung des aktiven Mutterelements und von dem Aggregatzustande des Präparats. Bei diesen Versuchen war auf die Variabilität der Absorption der Strahlung Rücksicht genommen, ferner darauf, daß nicht eine aktive Komponente aus dem Präparat entweichen konnte.

Endlich ist die radioaktive Umwandlung unabhängig von der Temperatur, wenigstens bis zur Rotglut. BECQUEREL[2] fand, daß die β-Aktivität von Uran bei der Temperatur der flüssigen Luft ebenso groß ist wie bei Zimmertemperatur. P. CURIE[3] stellte das gleiche für Radium fest; ferner ist nach ihm[4] die radioaktive Konstante der Radiumemanation zwischen -180^0 und $+450^0$ unabhängig von der Temperatur; das gleiche fanden RUTHERFORD und SODDY[5] für die Thoremanation.

Wenn die radioaktive Umwandlung in der Tat auf einem spontanen Zerfall chemischer Atome beruht, so ist von vornherein zu erwarten, daß sie unabhängig von den gewöhnlichen physikalischen und chemischen Versuchsbedingungen sich vollzieht. Denn könnten wir durch deren Variation einen Zerfall chemischer Atome bewirken, so hätte die tausendfältige Erfahrung der Chemie schon längst die Inkonstanz ihrer Atome aufgefunden. Die Unabhängigkeit der radioaktiven Umwandlung von der Temperatur ist dasjenige Charakteristikum, was ihren prinzipiellen Unterschied von der gewöhnlichen chemischen Umwandlung bedingt.

§ 18. **Abhängigkeit der mehrfachen Aktivität von den physikalischen und chemischen Bedingungen, Emanationsvermögen.** — Es sind eine Reihe von Beobachtungen gemacht worden, in denen der radioaktive Prozeß von den physikalischen und chemischen Versuchsbedingungen beeinflußt zu werden scheint. Doch erklären sich alle diese Beobachtungen daraus, daß bei ihnen die mehrfache Aktivität eines komplexen Präparats gemessen wurde und hierbei der Betrag einer aktiven Konstituente, zumeist der Emanation mit den Versuchsbedingungen variiert wurde.

Über den Einfluß der Temperatur auf die mehrfache Aktivität eines Radiumpräparats teilt S. CURIE[6] folgende Beobachtungen mit. Erhitzt man das Radiumsalz an der freien Luft eine Stunde lang auf 130^0, so wird seine gesamte Aktivität um 10 % kleiner; längere Erhitzung auf Rotglut vermindert die Gesamtaktivität auf 23 % ihres anfänglichen Wertes. Es wird nämlich durch die Erhitzung die aufgespeicherte Emanation ausgetrieben; infolgedessen kann sich auch die aus ihr gebildete Induktion nicht mehr in dem Präparat anreichern. Durch eine längere Erhitzung verliert darum das Radiumpräparat die α-Aktivität der

[1] E. RUTHERFORD, Nat. **67**. 601. 1903. — [2] H. BECQUEREL, C. R. **133**. 199. 1901. — [3] P. CURIE, Soc. de Phys., mars 2. 1900. — [4] P. CURIE, C. R. **136**. 223. 1903. — [5] E. RUTHERFORD u. F. SODDY, Ph. M. **5**. 576. 1903. — [6] S. CURIE, Untersuchungen, p. 111.

Emanation und die β- und γ-Aktivität der Induktion, es bleibt nur die Aktivität der Radiumatome selbst zurück und diese besteht ausschließlich in α-Strahlung. Überläßt man ein solches Präparat nach der Abkühlung sich selbst, so nimmt allmählich die Gesamtaktivität wieder zu, auch kehrt die β- und γ-Strahlung wieder zurück. Es kann sich dann nämlich die Emanation und ihr Umwandlungsprodukt, die Induktion, wieder anreichern, bis sich radioaktives Gleichgewicht hergestellt hat. Die zwei nachstehenden Tabellen zeigen, wie die Aktivität von Radiumpräparaten, die 7 Stunden lang auf Rotglut erhitzt wurden, nach der Abkühlung mit der Zeit wieder anwuchs. Tabelle I bezieht sich auf die Gesamtaktivität, Tabelle II auf die β- und γ-Aktivität.

Tabelle I.

Zeit in Tagen	α-, β- und γ-Aktivität
0	16,2
0,6	25,4
1	27,4
2	38
3	46,3
4	54
6	67,5
10	84
24	95
57	100

Tabelle II.

Zeit in Tagen	β- und γ-Aktivität
0	0,8
0,7	13
1	18
1,9	26,4
6	46,2
10	55,5
14	64
18	71,8
27	81
36	91
50	95,5
57	99
84	100

Die zeitlichen Änderungen der mehrfachen Aktivität eines Radiumpräparats, welche dem Auflösen oder Auskristallisieren folgen, erklären sich ganz analog wie diejenigen, welche die Erhitzung hervorbringt. Anreicherung der Emanation und Induktion erhöht die Gesamtaktivität, Entweichen der Emanation vermindert sie. Ein an freier Luft frisch auskristallisiertes Radiumsalz besitzt anfangs nur α-Aktivität in mäßigem Betrage, mit der Zeit wächst aber die gesamte Aktivität, indem sich auch β- und γ-Strahlung entwickelt. Löst man umgekehrt ein festes Radiumsalz auf, so ist die α-Aktivität erst sehr groß infolge Freiwerdens der Emanation; dann aber nimmt die Aktivität mit der Zeit ab, wenn die Lösung an freier Luft stehen bleibt. Die Aktivität einer längere Zeit eingeschlossenen Lösung von Radiumchlorid betrug unmittelbar nach dem Ausgießen in eine offene Schale 67, nach zweistündigem Stehen an freier Luft 20, nach zweitägigem Stehen 0,25. Eine solche Lösung, die längere Zeit an freier Luft gestanden hatte, wurde in ein Glasröhrchen eingeschlossen, unmittelbar darauf betrug ihre Aktivität 27, nach zwei Tagen 61, nach vier Tagen 81, nach sieben Tagen 100, nach elf Tagen 100. Derartige Beobachtungen über den Einfluß der Auflösung auf die mehrfache Aktivität wurden von GIESEL[1] und S. CURIE[2] angestellt.

Auch die Art der chemischen Bindung des aktiven Mutterelements hat auf die mehrfache Aktivität dann einen Einfluß, wenn das Element eine aktive Emanation entwickelt. Ja, gleiche Gewichtsmengen einer und derselben Verbindung eines Radioelements können verschiedene Gesamtaktivitäten besitzen, je nach ihrer Herstellungsart. Begünstigt nämlich die physikalische Beschaffenheit des Präparats das Entweichen der Emanation, so ergibt sich die Gesamtaktivität kleiner, als wenn die Emanation nur sehr schwer herausdiffundieren kann. Die Gesamtaktivität eines Präparats ist also von dessen Emanationsvermögen abhängig, sie ist um so kleiner, je größer dieses ist. Besonders bei den Thorverbindungen

[1] F. GIESEL, W. A. **69.** 91. 1899. — [2] S. CURIE, Untersuchungen, p. 111.

ist das Emanationsvermögen sehr variabel; bei Thorhydroxyd ist es 300—400 mal größer als bei Thornitrat. Es steigt mit der Temperatur bis etwa zur Rotglut auf etwa das 40 fache seines Wertes bei 80°. Erhitzt man Thoroxyd längere Zeit auf Weißglut, so ist das Emanationsvermögen nach der Abkühlung fast Null geworden, wahrscheinlich infolge einer Änderung in der Struktur, welche das Entweichen der Emanation verhindert; wird aber das entemanierte Thor durch entsprechende chemische Prozesse wieder gelöst und darauf abermals in das Oxyd übergeführt, so besitzt sein Emanationsvermögen wieder den normalen Wert. Wie DORN[1], RUTHERFORD und SODDY[2] fanden, ist das Emanationsvermögen der Thor- und Radiumverbindungen in feuchter Luft größer als in trockener.

§ 19. **Wärmetönung der radioaktiven Umwandlung.** — Die Energiemenge, welche entwickelt wird bei der Umwandlung von 1 g eines Radioelements in inaktive Endprodukte, wollen wir in Grammkalorien ausdrücken und sie die Wärmetönung der radioaktiven Umwandlung des Elements nennen. Sie läßt sich angenähert beim Radium berechnen. Jene Energiemenge wird nämlich angenähert gleich der Wärmemenge sein, welche im Zustande des radioaktiven Gleichgewichts für die Gewichtseinheit umgewandelten Radiums entwickelt wird. Nach § 16 verwandeln sich in der Sekunde in 1 g Radium von $3{,}7 \cdot 10^{21}$ Atomen $7{,}3 \cdot 10^{10}$; die in 1 sec umgewandelte Gewichtsmenge ist demnach $2 \cdot 10^{-11}$ g und für eine Stunde beträgt sie $7{,}2 \cdot 10^{-8}$ g. Die in dieser Zeit entwickelte Wärmemenge beträgt nach § 9 gemäß der Bestimmung von PRECHT 113 g cal. Die Wärmetönung des Radiums ist demnach ungefähr $1{,}6 \cdot 10^9$ g cal $\cdot$ g^{-1}. Die Wärmetönung bei der Bildung von 1 g Wasser beträgt $3{,}7 \cdot 10^3$ g cal.

§ 20. **Ursache der Instabilität der Radioelemente.** — Der Zerfall der Atome der Radioelemente besteht in einer Änderung der Lage ihrer diskreten Teile; diese Änderung erfolgt spontan unabhängig von einer äußeren Störung. Hieraus ist zu schließen, daß die Teile eines Atoms des Radioelements in bezug aufeinander nicht ruhen, sondern in Bewegung begriffen sind. Diese Bewegungen der Teile des Atoms in dessen Innern müssen mit der Zeit zu einer Änderung in der gegenseitigen Lage führen, oder es müssen ihre Geschwindigkeiten mit der Zeit kleiner werden und auf einen Wert sinken, welcher die Stabilität des Systems ausschließt.

Die erste Möglichkeit des Instabilwerdens haben wir uns etwa in Analogie zu Änderungen in einem Sonnensystem vorzustellen, in welchem sich so viele Störungen übereinanderlagern, daß eine Neuordnung der Planeten und ihrer Bahnen sich einstellt. Diese Ursache des Instabilwerdens hat aber wenig Wahrscheinlichkeit für sich.

Wahrscheinlicher ist die zweite Ursache. Wie LODGE[3] bemerkt hat, kann die Bewegung der Teile eines Atoms dadurch gedämpft werden, daß infolge der auftretenden Beschleunigungen elektromagnetische Energie ausgestrahlt wird. Dadurch sinken allmählich die Geschwindigkeiten im Atom, bis sie einen Wert erreichen, bei welchem die Kräfte im Atominnern sich gegenseitig nicht mehr das Gleichgewicht halten. Daß Systeme von negativen Elektronen, die mit einer gewissen Geschwindigkeit rotieren, mit einer gleich großen positiven Ladung nur innerhalb gewisser Grenzen der Geschwindigkeit im Gleichgewicht sich halten können, ist von vornherein wahrscheinlich; es ist von J. J. THOMSON[4] und NAGAOKA[5] für spezielle Voraussetzungen bereits rechnerisch gezeigt worden.

Man könnte geneigt sein, gegen die Erklärung des Instabilwerdens aus der elektromagnetischen Ausstrahlung der bewegten Atomteile den Einwand zu erheben, daß bei einer solchen Ausstrahlung sämtliche Elemente nur eine kurze

[1] E. DORN, Abhandl. naturf. Ges. Halle. 1900. — [2] E. RUTHERFORD und F. SODDY, Ph. M. **5.** 445. 1902. — [3] O. LODGE, Nat. **68.** 129. 1903. — [4] J. J. THOMSON, Ph. M. **7.** 237. 1904. — [5] H. NAGAOKA, ibid. **7.** 445. 1904.

Lebensdauer besitzen könnten. Indes ist von LARMOR[1] und J. J. THOMSON[2] gezeigt worden, daß Systeme von Elektronen mit riesigen Geschwindigkeiten und Beschleunigungen rotieren können, ohne daß eine merkliche elektromagnetische Ausstrahlung erfolgt. Dies ist nämlich dann der Fall, wenn die Vektorsumme der Beschleunigungen nach dem Zentrum dauernd Null ist.

III. Spezielle Chemie der radioaktiven Elemente.

§ 21. **Chemische Behandlung der radioaktiven Stoffe.** — Die Chemie hat in der Radioaktivität die Aufgabe, die Radioelemente voneinander, von ihren Umwandlungsprodukten und von anderen chemischen Elementen zu isolieren, in wohl definierten Verbindungen rein darzustellen und ihre chemischen Eigenschaften zu ermitteln. Die Schwierigkeit dieser Aufgabe liegt darin, daß mehrere Radioelemente nur in sehr geringer Menge auf der Erde vorkommen und daß vor allem die wenig stabilen Umwandlungsprodukte (Emanation, Induktion) infolge ihrer kurzen Lebensdauer nur in äußerst geringer Menge angereichert werden können. Zur chemischen Behandlung dieser kleinen Stoffmengen reichen die für größere Stoffmengen eingerichteten Methoden der Chemie in den meisten Fällen nicht aus. Die Wage gestattet noch 0,1 mg nachzuweisen; benützt man indes die Strahlung der aktiven Stoffe als Indikator, indem man ihre Absorption ermittelt und mit dem Elektroskop aus der Ionisierung von Gasen ihre Intensität bestimmt, dann kann man noch aktive Substanzmengen nachweisen, die unvergleichlich viel kleiner sind, als die mit der Wage nachweisbaren. Daß der spektroskopische Nachweis eines chemischen Elements sehr viel empfindlicher ist als der wägende, ist bekannt. Wiederum viel empfindlicher als der spektroskopische ist der elektroskopische Nachweis eines radioaktiven Elements. So kann die Hauptlinie des Radiums eben noch erkannt werden, wenn die spezifische Aktivität eines unreinen Radiumpräparats etwa 50 mal größer ist als diejenige des Urans. Die elektrische Methode dagegen entdeckt noch leicht die Gegenwart von Radium, wenn die Aktivität des Präparats nur $^1/_{100}$ derjenigen des Urans ist; ja ein empfindliches Elektrometer zeigt noch $^1/_{10000}$ Aktivität an. Beim Nachweis des Radiums ist also die elektrische Methode etwa eine Million mal empfindlicher als die spektroskopische.

Die neue Methodik, welche die Chemie bei der Untersuchung der radioaktiven Substanzen anzuwenden hat, ist einfach. Erstens ist bei der untersuchten Substanz festzustellen, ob sie α-, β- und γ-Strahlung besitzt; schneidet dünne Aluminiumfolie bereits einen Teil der ionisierenden Strahlung ab, so sind α-Strahlen vorhanden; schneidet 2 cm dickes Blei die Strahlung noch nicht vollständig ab, so werden auch γ-Strahlen ausgesandt. Die elektrische Methode ist hierbei natürlich unter Beachtung der oben (§ 11) angegebenen Vorschriften anzuwenden.

Zweitens stellt man fest, ob die Substanz eine Emanation abgibt. Ist die Substanz in Lösung, so saugt man durch diese Luft in den Raum zwischen die Elektroden am Elektroskop und sieht, ob die durchgesaugte Luft eine größere Ionisation besitzt als normale Luft. Ist die Substanz fest, so erhitzt man sie in einem abgeschlossenen Gefäß und leitet gleichzeitig Luft über sie hinweg nach dem Ionisierungsraum des Elektroskops. Zeigt die Luft, welche in Berührung mit der Substanz war, eine gesteigerte Ionisation, verglichen mit normaler Luft, dann darf man schließen, daß die Substanz eine Emanation abgibt.

Hat man das Vorhandensein einer Emanation festgestellt, so hat man drittens bei allen weiteren Operationen darauf Rücksicht zu nehmen, ob bei ihnen die Emanation aus dem Präparat entweichen kann oder gezwungen ist,

[1] J. LARMOR, Aether and Matter p. 233. — [2] J. J. THOMSON, Ph. M. 6. 681. 1903.

sich in ihm anzureichern. Davon hängt ja der Betrag der mehrfachen Aktivität ab (§ 18).

Nimmt man ein älteres aktives Präparat in chemische Behandlung, so beachte man viertens, daß seine Aktivität in den meisten Fällen eine mehrfache ist, daß also gleichzeitig das radioaktive Mutterelement und seine Umwandlungsprodukte in ihm vorhanden sind. Trennt man also eine aktive Komponente durch einen chemischen oder physikalischen Prozeß ab, so weiß man noch nicht, welche aktive Substanz sie ist. Man hat dann an der abgetrennten Komponente einmal die Art der Strahlung festzustellen, und sodann Beobachtungen über die Änderung der Aktivität mit der Zeit durchzuführen. Nimmt die Aktivität mit der Zeit nach dem einfachen Exponentialgesetz

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

ab, so hat man ein Umwandlungsprodukt mit einfacher Aktivität vor sich und man kann seine radioaktive Konstante λ bestimmen. Nimmt die Aktivität dauernd bis zu einem Endwert zu, so enthält die abgetrennte Komponente ein aktives Mutterelement. Nimmt sie nicht dauernd zu und folgt sie einem Gesetz von der Form

$$A = A_1 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t} - A_2 \cdot e^{-\lambda_2 \cdot t} \quad .$$

so ist die untersuchte Substanz ein Gemisch aus zwei Umwandlungsprodukten. Auf die Bedeutung der radioaktiven Konstante λ für die Identifizierung radioaktiver Stoffe ist bereits oben (§ 14) hingewiesen worden.

Fünftens beachte man, daß bei der Ausfällung von Niederschlägen aus radioaktiven Lösungen aktive Teilchen in ähnlicher Weise mitgerissen werden können, wie dies in der sogenannten Adsorptionschemie von anderen Stoffen bereits bekannt ist. Derartige Adsorptionserscheinungen treten beispielsweise bei der Induktion des Radiums und Thors in ausgedehntem Maße auf.

Will man sechstens einen aktiven Stoff aus einer Mischung mit anderen Stoffen konzentrieren, so wähle man die trennenden physikalischen oder chemischen Prozesse so, daß die spezifische Aktivität (§ 11) einer abgetrennten Stoffmenge durch Wiederholung des Prozesses dauernd gesteigert werden kann.

§ 22. **Uran.** — Das Metall Uran (Ur) besitzt das Atomgewicht 240; es ist in einer Reihe von Verbindungen vier-, in einer anderen Reihe sechswertig. Es stellt den einfachsten Fall eines radioaktiven Elements dar; es besitzt nämlich nur ein Umwandlungsprodukt Uran X (UrX). Bei der Umwandlung von Ur in UrX werden nur α-Strahlen ausgesandt. Bei der Umwandlung von UrX in das stabile Endprodukt werden β-Strahlen und auch γ-Strahlen entwickelt.

Ein älteres Uranpräparat enthält neben dem Ur auch das UrX und besitzt darum sowohl α- als auch β-Aktivität. Ur und UrX lassen sich auf folgende Weise voneinander trennen. Man fügt zu einer Uransalzlösung Ammoniumkarbonat[1] und bringt den Niederschlag durch einen Überschuß des Karbonats wieder zur Auflösung; hierbei bleibt ein Rest ungelöst; dieser enthält dann das UrX und besitzt β-Aktivität; die Lösung dagegen enthält nur das Uran und besitzt nur α-Aktivität. Oder man setzt einer älteren Uransalzlösung etwas Baryumchlorid[2] zu und fällt darauf das Baryum mit Schwefelsäure wieder aus; mit dem Baryumsulfat fällt dann das UrX aus; die rückständige Lösung besitzt wiederum nur α-, der Niederschlag β-Aktivität.

Das UrX verliert seine β-Aktivität mit der Zeit, indem es sich in ein inaktives Endprodukt verwandelt. Die radioaktive Konstante von UrX beträgt $3{,}6 \cdot 10^{-7}$ sec^{-1}. Die Zeitdauer der Umwandlung von 50 % oder die Dauer der halben Umwandlung 22 Tage.

---

[1] W. Crookes, Pr. R. S. **66**. 409. 1900. — [2] H. Becquerel, C. R. **131**. 137. 1900; **133**. 977. 1901.

Das von UrX gereinigte Ur gewinnt mit der Zeit allmählich wieder die abgetrennte β-Aktivität, indem sich UrX neu aus Ur bildet.

BECQUEREL entdeckte an Uransalzen die Radioaktivität; RUTHERFORD und SODDY erkannten den genetischen Zusammenhang zwischen Ur und UrX.

§ 23. **Thor.** — Das Metall Thor (Th) besitzt das Atomgewicht 232,4; es ist vierwertig. Es besitzt eine Reihe von aktiven Umwandlungsprodukten, nämlich das Thor X (ThX), die Thoremanation (ThEm), die erste Thorinduktion (ThIn I), die zweite Thorinduktion (ThIn II) und das inaktive Endprodukt.

Bei der Umwandlung von Th in ThX treten nur α-Strahlen auf. Th und ThX lassen sich dadurch voneinander trennen, daß man aus einer Thorsalzlösung das Thor als Hydroxyd mittels Ammoniak ausfällt, aus der rückständigen Lösung erhält man durch Eindampfen und durch Austreiben des Ammoniumsalzes eine kleine Substanzmenge, welche ThX enthält. Durch diese Operation verliert das Thor 75 % seiner Aktivität. Die radioaktive Konstante von ThX beträgt $2{,}0 \cdot 10^{-6}\,sec^{-1}$, die Dauer seiner halben Umwandlung vier Tage.

Aus dem ThX entsteht durch Umwandlung unter Aussendung von α-Strahlen die Thoremanation. ThEm stellt ein chemisch träges Gas dar, ihr Diffusionskoeffizient in Luft beträgt 0,09; ihr Kondensationspunkt liegt bei — 120° (RUTHRRFORD und SODDY[1]). Ihre radioaktive Konstante besitzt den Wert $1{,}37 \cdot 10^{-2}\,sec^{-1}$, die Zeit ihrer halben Umwandlung den Wert 51,2 sec (ROSSIGNOL und GIMINGHAM[2]). Sie wurde entdeckt von RUTHERFORD.[3] Bei ihrer Umwandlung sendet sie nur α-Strahlen aus.

Das Umwandlungsprodukt der Thoremanation ist die erste Thorinduktion. ThIn I schlägt sich aus der Emanation an der Oberfläche fester Körper nieder, von hier kann sie mechanisch durch Reiben entfernt werden. Sie löst sich in Schwefelsäure, Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure, wenig in Wasser und Salpetersäure[4], sehr wenig in Äther und Alkohol. Aus den Lösungen wird sie zusammen mit gelösten Metallen durch chemische Fällungen oder durch Elektrolyse niedergeschlagen.[5] Ihre radioaktive Konstante hat den Wert $2{,}2 \cdot 10^{-4}\,sec^{-1}$, die Zeit ihrer halben Umwandlung beträgt 55 Minuten.

Die erste Thorinduktion sendet keine ionisierenden Strahlen aus, dagegen entwickelt ihr Umwandlungsprodukt die zweite Thorinduktion α-, β- und γ-Strahlen. Das Umwandlungsprodukt von ThIn II ist stabil und seinem Charakter nach unbekannt. ThIn II besitzt ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften wie ThIn I (RUTHERFORD, v. LERCH, PEGRAM). Ihre radioaktive Konstante ist $1{,}74 \cdot 10^{-5}\,sec^{-1}$, die Zeit ihrer halben Umwandlung beträgt 11 Stunden.

§ 24. **Radium.** — Das Element Radium gehört in die Gruppe der alkalischen Erden. Sein Atomgewicht wurde von S. CURIE[6] auf chemischem Wege zu 225 bestimmt und zwar an 0,086 g nahezu reinem Radiumchlorid, indem die in ihm enthaltene Chlormenge aus Chlorsilber ermittelt wurde.

Das Radium besitzt ein Serienspektrum[7], das analog den Spektren der übrigen alkalischen Erden gebaut ist. Es wurde zuerst von DEMARÇAY[8] beobachtet. Das Flammenspektrum von Radium besitzt zwei breite Banden im Orangerot, die Gesamtfarbe der Emission in der Bunsenflamme ist charakteristisch karminrot. Aus der Lage der Spektrallinien glaubt WATTS[9] als Atomgewicht des Radiums 225 finden zu können, RUNGE und PRECHT[10] dagegen leiten nach

---

[1] E. RUTHERFORD und F. SODDY, Ph. M. **5**. 56. 1903. — [2] C. LE ROSSIGNOL und C. T. GIMINGHAM, ibid. **8**. 107. 1904. — [3] E. RUTHERFORD, ibid. **40**. 1. 1900. — [4] E. RUTHERFORD, Ph. Z. **3**. 210. 254. 1902. — [5] F. v. LERCH, A. Ph. **12**. 745. 1903. G. B. PEGRAM, Ph. R. **17**. 424. 1903. — [6] S. CURIE, C. R. **129**. 760. 1899; **131**. 382. 1900; **135**. 161. 1902. — [7] J. PRECHT, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **1**. 61. 1904. — [8] A. DEMARÇAY, C. R. **127**. 1218. 1898; **129**. 716. 1899; **131**. 258. 1900. — [9] M. WATTS, Ph. M. **6**. 64. 1903. — [10] C. RUNGE u. J. PRECHT, Ph. Z. **4**. 285. 1903.

einem einwandsfreieren Verfahren aus dem Spektrum des Radiums als dessen Atomgewicht 258 ab.

Das chemische Verhalten des Radiums ist ganz analog demjenigen des Baryums; das Radium ist aus diesem Grunde schwer von Baryum zu trennen. Es wurde, wie bekannt, von P. und S. CURIE und BEMONT[1] in dem Rückstand der auf Uran verarbeiteten Pechblende entdeckt. S. CURIE stellte das Radium rein als Chlorid, GIESEL als Bromid dar. Beide führten die Trennung des Radiums und Baryums auf dem Wege der fraktionierten Kristallisation durch; das Radiumsalz ist nämlich in Wasser und in schwacher Säure weniger löslich als das Baryumsalz. Die Darstellung des reinen Radiumchlorids ist von S. CURIE in ihrem Buche (Untersuchungen, p. 29) ausführlich beschrieben.

Das erste Umwandlungsprodukt des Radiums ist die Radiumemanation (RaEm). Bei dieser Umwandlung entstehen nur α-Strahlen. Die radioaktive Konstante des Radiums wurde in § 16 zu $2 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{sec}^{-1}$ bezw. $1{,}7 \cdot 10^{-12}$ angenähert bestimmt; hieraus berechnen sich als Zeit der halben Umwandlung 1100 Jahre bezw. 3260 Jahre.

Die Radiumemanation wurde entdeckt von DORN[2]; sie ist ein chemisch träges Gas, besitzt den Diffusionskoeffizienten[3] 0,07—0,09 in Luft; unter der Annahme, daß das Emanationsmolekül einatomig ist, berechnet sich hieraus das Atomgewicht der Radiumemanation ungefähr zu 160. Ihr Kondensationspunkt liegt nach RUTHERFORD und SODDY[4] bei -150^0. Ihr Spektrum wurde in den Hauptlinien von RAMSAY und SODDY[5] beobachtet und ausgemessen. 1 g Radium entwickelt in 1 sec $8 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{cm}^3$ Emanation (reduziert). Die radioaktive Konstante der Radiumemanation besitzt den Wert $2{,}07 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$, die Zeit ihrer halben Umwandlung den Wert 3,7—4 Tage.

Durch aufeinander folgende Umwandlungen entstehen aus der Radiumemanation vier verschiedene Induktionen. Die Emanation sendet bei der Umwandlung nur α-Strahlen aus. Die erste Induktion entwickelt bei ihrer Umwandlung ebenfalls nur α-Strahlen; die zweite Induktion liefert keine ionisierenden Strahlen, die dritte α-, β- und γ-Strahlen, die vierte α- und β-Strahlen. Die radioaktiven Konstanten der vier Radiuminduktionen sind der Reihe nach $\lambda_{\mathrm{I}} = 4 \cdot 10^{-3}$, $\lambda_{\mathrm{II}} = 8{,}18 \cdot 10^{-4}$, $\lambda_{\mathrm{III}} = 4{,}1 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{sec}^{-1}$, $\lambda_{\mathrm{IV}} =$ sehr klein, die Zeiten der halben Umwandlung $T_{\mathrm{I}} = 3$ Min., $T_{\mathrm{II}} = 36$ Min., $T_{\mathrm{III}} = 28$ Min., $T_{\mathrm{IV}} = 200$ Jahre (?). Die vier Induktionen besitzen die Eigenschaft, daß sie auf feste, besonders auf negativ geladene Oberflächen niedergeschlagen werden können, daß sie in einigen Säuren löslich sind, in anderen nicht. Entdeckt wurden die Radiuminduktionen von P. und S. CURIE.[6] Bei Rot- und Weißglut destillieren die Induktionen über und können so bis zu einem gewissen Grade getrennt werden, da sie bei verschiedenen Temperaturen sich verflüchtigen.[7]

Die Entwickelung von Helium als Umwandlungsprodukt aus Radium wurde bereits oben (§ 13) besprochen.

§ 25. **Polonium, Radiotellur, Radioblei.** — Polonium war die erste aktive Substanz, welche von Frau CURIE[8] aus der Pechblende abgetrennt wurde. Es ist in seinen chemischen Eigenschaften dem Wismut sehr nahe verwandt; aus diesem Grunde konnte es von ihm noch nicht vollständig getrennt und in solcher Reinheit dargestellt werden, daß neue ihm zugehörige Spektrallinien[9] mit Sicherheit hätten beobachtet werden können.

---

[1] P. u. S. CURIE u. G. BEMONT, C. R. **127.** 1215. 1898. — [2] E. DORN, Abh. naturf. Ges. Halle 1900. — [3] E. RUTHERFORD und H. T. BROOKS, Trans. Roy. Soc. Canada 1901. P. DURIE u. J. DANNE, C. R. **136.** 1314. 1903. — [4] E. RUTHERFORD u. F. SODDY, Ph. M. **5.** 561. 1903. — [5] W. RAMSAY, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik. **1.** 127. 1904. — [6] P. u. S. CURIE, C. R. **129.** 714. 1899. — [7] F. C. GATES, Ph. R. **16.** 300. 1903. P. CURIE und J. DANNE, C. R. **136.** 364. 1903. — [8] S. CURIE, C. R. **127.** 175. 1898. — [9] W. CROOKES, Pr. R. S. May 1900. G. BERNDT, Ph. Z. **2.** 180. 1900.

Das Polonium sendet nur α-Strahlen aus, es besitzt keine Emanation und verliert in etwa 11 Monaten die Hälfte seiner Aktivität. Es verwandelt sich hierbei in ein bis jetzt unbekanntes inaktives Endprodukt. Aus der kurzen Lebensdauer des Poloniums ist zu schließen, daß es in dem Rohmaterial, dem Uranpecherz, beständig neu gebildet werden muß durch Umwandlung eines anderen beständigeren Radioelements. Wie weiter unten dargelegt werden wird, ist es wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des Radiums.

MARCKWALD[1] tauchte in eine von Uranpecherz rückständige Wismutlösung Wismutstäbchen und erhielt nach kurzer Zeit auf diesen einen stark aktiven Niederschlag; da dieser in seinem chemischen Verhalten dem Tellur näher steht als dem Wismut, so nannte er den von ihm isolierten aktiven Körper Radiotellur. Dieses sendet wie das Polonium nur α-Strahlen aus und büßt im Laufe eines Jahres ebenfalls einen Teil seiner Aktivität ein.

ELSTER und GEITEL[2] fanden, daß das Bleisulfat aus Uranpecherz aktiv ist; sie führten dies auf die Verunreinigung mit Radium zurück. HOFMANN[3] und STRAUSS stellten fest, daß die aktive Beimischung zu dem Blei dieser Herkunft nicht Radium ist. Sie gaben dieser Beimischung den Namen Radioblei. Dieses sendet ebenfalls nur α-Strahlen aus.

GIESEL[4], DEBIERNE[5] und andere sind der Ansicht, daß das Polonium, Radiotellur und Radioblei eine und dieselbe Substanz seien. Die drei Substanzen besitzen erstens dieselbe Art von Strahlen, nämlich α-Strahlen und büßen ihre Aktivität langsam mit der Zeit ein. Zweitens lassen sich nach DEBIERNE für die drei Substanzen die gleichen chemischen Reaktionen nachweisen. Sie werden alle drei durch Schwefelwasserstoff aus stark salzsaurer Lösung niedergeschlagen, zeigen ein analoges Verhalten wie Wismut und setzen sich aus ihrer Lösung auf metallisches Wismut ab.

F. GIESEL ist der Ansicht, daß das Polonium aus Radium entsteht. Taucht man ein Wismutstäbchen in eine Radiumlösung, so überzieht sich seine Oberfläche mit einer aktiven Haut; diese behält ihre Aktivität bei, auch wenn man alles Radium von ihr entfernt; sie sendet indes wie das Polonium nur α-Strahlen aus. S. CURIE trennte aus einer Radiumlösung einen mit dem Polonium übereinstimmenden Stoff ab. Nun besitzt Radium in der Tat ein Umwandlungsprodukt, das sehr langsam seine Aktivität verliert, es ist dies seine vierte Induktion. Hält man eine feste Oberfläche lange Zeit in Berührung mit Radiumemanation, so setzt sich auf ihr neben den schnell verschwindenden Induktionen eine ab, welche in der Hauptsache nur α-Stahlen aussendet und nur sehr langsam seine Aktivität verliert (GIESEL, RUTHERFORD).

§ 26. **Aktinium, Emanium.** — DEBIERNE[6] fand, daß aus den Rückständen von Uranpecherz nach verschiedenen Methoden mit den Metallen der Eisengruppe ein stark aktiver Körper sich ausfällen läßt. Da er sich in seinen radioaktiven und chemischen Eigenschaften von den übrigen Radioelementen unterscheidet, so spricht er seine Substanz mit Recht als ein neues Element an und nennt es Aktinium. Dieses steht in seinem chemischen Verhalten dem Thor nahe. Es besitzt eine aktive Emanation und diese verwandelt sich ihrerseits in eine aktive Induktion. Die radioaktive Konstante der Aktiniumemanation ist noch größer als diejenige der Thoremanation, die Zeit ihrer halben Umwandlung beträgt nur etwa fünf Sekunden. Das Atomgewicht des Aktiniums ist noch nicht ermittelt worden, sein Spektrum wurde auch noch nicht beobachtet.

---

[1] W. MARCKWALD, Ber. chem. Ges. p. 2285. 1902; Ph. Z. **4.** 51. 1902. — [2] J. ELSTER u. H. GEITEL, W. A. **69.** 83. 1899. — [3] K. HOFMANN u. E. STRAUSS, Ber. chem. Ges. **34.** 8. 907. 3033. 1901. — [4] F. GIESEL, ibid. **36.** 2368. 1903. — [5] A. DEBIERNE, C. R. **139.** 281. 1904. — [6] A. DEBIERNE, ibid. **129.** 593. 1899; **130.** 906. 1900.

GIESEL[1] trennte aus Uranpecherz eine aktive in die Cergruppe gehörige Substanz ab, welche die gleichen Eigenschaften wie das Aktinium besitzt. Sie gibt nämlich eine Emanation aus, welche ebenfalls in wenigen Sekunden die Hälfte ihrer Aktivität verliert. Da sie die Emanation in besonders großer Menge entwickelt, nannte sie GIESEL Emanationskörper oder Emanium. Aktinium und Emanium besitzen α- und β-Aktivität. Die Emanation des Emaniums läßt sich bei niedriger Temperatur wie die Thor- und Radiumemanation kondensieren.[2]

§ 27. **Radioaktive Mineralien.** — Das Ausgangsmaterial für die Darstellung von Radium, Polonium und Aktinium ist das Uranpecherz. Dieses Material ist natürlich schon wegen seines hohen Gehaltes an Uran aktiv; indes ist seine spezifische Aktivität nahezu viermal größer als diejenige des metallischen Urans. Hieraus schloß S. CURIE mit Recht, daß in ihm neben dem Uran noch ein anderes radioaktives Element enthalten sein müsse.

Außer dem Uranpecherz gibt es noch eine Reihe anderer radioaktiver Mineralien, diese enthalten alle Thor und Uran. Die folgende Tabelle (nach S. CURIE) gibt die spezifische Aktivität verschiedener Mineralien an, bezogen auf die spezifische Aktivität des metallischen Urans (Spezifische Aktivität = 1).

Mineral	Spez. Aktivität	Mineral	Spez. Aktivität
Pechblende aus Johanngeorgenstadt	3,6	Orangit	0,8
Pechblende aus Joachimsthal	3,0	Monazit	0,2
Pechblende aus Pzibram	2,8	Xenotim	0,01
Pechblende aus Cornvallis	0,7	Äschyrit	0,8
Cleveit	0,6	Fergusonit	0,04—0,2
Chalkolit	2,2	Samarskit	0,5
Antunit	1,2	Niobit	0,04—0,1
Thorit	0,4—0,6	Tantalit	0,01
		Carnotit	2,7

Viele Bodenarten besitzen ebenfalls eine geringe Aktivität und im Erdinnern scheinen an manchen Stellen radioaktive Stoffe in größerer Menge vorzukommen. Daher kommt es, daß viele aus großer Tiefe kommende Quellen reichlich Radiumemanation enthalten. Hierüber und über die Radioaktivität der Atmosphäre wird in dem folgenden Artikel von Herrn GERDIEN ausführlich berichtet werden.

§ 28. **Die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der chemischen Elemente.** — Die Radioelemente Uran, Thor, Radium und Aktinium stellen wir hinsichtlich ihrer übrigen physikalischen und chemischen Eigenschaften in eine Reihe mit den anderen chemischen Elementen. Wenn wir darum bei ihnen annehmen, daß ihre Aktivität auf einer Bewegung in ihrem Innern, einer zeitlichen Änderung derselben und einer dadurch verursachten Instabilität des Atoms beruht, so liegt uns die Schlußfolgerung nahe, daß auch in den Atomen der übrigen chemischen Elemente eine Bewegung der einzelnen Teile vorhanden sei und daß deren zeitliche Änderung ebenfalls zu einer Instabilität und damit zu einer radioaktiven Umwandlung der Atome führe. Der Unterschied zwischen den Radioelementen und den übrigen Atomen wäre demnach kein qualitativer, sondern nur ein quantitativer; diesen müßten wir noch kleinere radioaktive Konstanten zuschreiben, als sie die Radioelemente oder ihre Umwandlungsprodukte besitzen.

Nun nehmen wir in der Tat wahr, daß Gase, die in feste Gefäßwände eingeschlossen sind, unter allen Umständen eine Ionisierung, wenn auch nur eine minimale, erfahren (E. i. G. § 31). Die bisherigen Versuche sprechen dafür, daß diese Ionisierung von einer Strahlung bedingt wird, welche die Gefäßwände

[1] F. GIESEL, Ber. chem. Ges. **35**. 3608. 1902; **36**. 342. 1903. — [2] E. GOLDSTEIN, V. D. Ph. G. **5**. 392. 1903.

aussenden. Auch zeigt es sich, daß die Ionisierung von Gasen in Gefäßen aus verschiedenen Metallen verschieden groß ist. Ob diese Strahlung der Metalle und gewöhnlichen Materialien auf eine allgemeine Radioaktivität der chemischen Elemente oder auf eine minimale Beimengung der bekannten Radioelemente zurückzuführen ist, kann man heutzutage noch nicht mit Sicherheit entscheiden.[1] Doch besitzt diese Frage eine große prinzipielle Bedeutung. Auch die Aktivität der Radioelemente selbst darf uns weniger als eine seltene Erscheinung von großer Kuriosität interessieren, ihre ungeheure Wichtigkeit liegt darin begründet, daß sie eine Erfahrung über eine Veränderung der bisher als konstant betrachteten chemischen Atome darstellt, daß ihr Studium die Entwickelung eines jungen Zweiges der physikalisch-chemischen Wissenschaft fördern wird, nämlich die Atomphysik, die Lehre von der inneren Struktur der chemischen Atome und den Vorgängen in ihrem Innern.

---

[1] H. Geitel, Elektrizitätszerstreuung und Radioaktivität (Jahrb. d. Rad. u. Elektronik. 1. 146. 1904).

Die atmosphärische Elektrizität.

Von H. GERDIEN.

Das elektrische Feld (Potentialgefälle) in der Atmosphäre.

§ 1. **Historisches.**[1] Das Vorhandensein eines elektrischen Potentialgefälles in der Atmosphäre ist nahezu ebenso lange bekannt, als die elektrische Natur des Gewitters; jahrzehntelang war die Erforschung der Luftelektrizität auf tastende Vorversuche beschränkt, die wesentlich die Bestimmung ihres Vorzeichens zum Ziele hatten. Das neunzehnte Jahrhundert bringt den Beginn der exakten Forschung, die Aufstellung präzise formulierter Hypothesen über das elektrische Erdfeld und ihre experimentelle Prüfung. Die Ursache des atmosphärischen Potentialgefälles ist nach der Hypothese von ERMAN und PELTIER eine negative Ladung, die der Erde als Weltkörper zukommt und die gegen den Weltenraum hin durch die als nichtleitend angenommene Atmosphäre isoliert ist. Nach Lord KELVIN endigen dagegen die von der Erde ausgehenden elektrischen Kraftlinien in der Grenze der Atmosphäre gegen den Weltenraum und zum Teil sogar schon innerhalb der Atmosphäre.

Diese Hypothesen befruchten die experimentelle Arbeit: es werden Beobachtungsmethoden geschaffen, die eine Messung des Potentialgefälles mittels transportabler Instrumente ermöglichen; die Resultate der Beobachtungen scheinen Lord KELVINS Ansicht zu bestätigen, doch können diese Messungen am Erdboden noch keinen Aufschluß über die Höhe geben, in der die positiven Ladungen in der Atmosphäre vorkommen.

Im vorletzten Dezennium des verflossenen Jahrhunderts nimmt F. EXNER das Problem der Luftelektrizität in Angriff und verbessert zunächst das instrumentelle Rüstzeug; dann geht er mit seinen Schülern zur systematischen Untersuchung des Potentialgefälles in seiner Abhängigkeit von meteorologischen und klimatischen Einflüssen vor. Das so gesammelte Beobachtungsmaterial verwendet F. EXNER

[1] Eine Zusammenstellung der älteren Literatur gibt F. EXNER, Über die Ursache und die Gesetze der atmosphärischen Elektrizität (Wien. Ber. **93**. 222—285. 1886); kurze historische Übersichten finden sich bei: G. LE CADET, Étude du champ électrique de l'atmosphère. Paris 1898. A. CHAUVEAU, Introduction historique et bibliographique a l'étude de l'éclectricité atmosphérique. Paris 1902. J. ELSTER u. H. GEITEL, Zusammenstellung der Ergebnisse neuerer Arbeiten über atmosphärische Elektrizität (Wissenschaftliche Beilage zum Jahresbericht des herzoglichen Gymnasiums zu Wolfenbüttel 1897, abgedruckt in „Naturwissenschaftliche Rundschau" **12**. Heft 28—31. 1897). S. GÜNTHER, Handbuch der Geophysik. Stuttgart 1899. **2**. Kap. IV. A. BÖRNSTEIN, Wissenschaftliche Luftfahrten. Braunschweig 1900. Abschnitt: Die Luftelektrizität. SV. ARRHENIUS, Lehrbuch der kosmischen Physik. Leipzig 1903. **2**. Kap.: Atmosphärische Elektrizität. Einen bis zum Jahre 1901 reichenden Literaturnachweis enthält das zitierte Werk von A. CHAUVEAU.

zur Prüfung seiner Hypothese, die in Erweiterung der ERMAN-PELTIERschen Anschauung einen Zusammenhang zwischen der in die Atmosphäre übergeführten negativen Ladung und dem Dampfdruck des Wassers in der Atmosphäre annimmt. Ein umfangreiches Beobachtungsmaterial erweist diese Annahme als unzureichend und läßt vielmehr die äußerst verwickelte Abhängigkeit des Potentialgefälles von einer ganzen Reihe meteorologischer Faktoren erkennen. Die Frage nach der vertikalen Ausdehnung des Erdfeldes, nach dem Sitze positiver Ladungen in der Atmosphäre tritt in den Vordergrund des Interesses; sie wird entschieden durch die Messungen des Potentialgefälles in der freien Atmosphäre bei den Ballonfahrten von TUMA, R. BÖRNSTEIN, LE CADET und anderen, die den Nachweis erbringen, daß die von der Erdoberfläche ausgehenden Kraftlinien zum größten Teil schon in den untersten Schichten der Atmosphäre endigen.

Die neueste Epoche der luftelektrischen Forschung beginnt mit den Arbeiten von ELSTER und GEITEL; der von ihnen erbrachte Nachweis elektrischer Ionen in der Atmosphäre gibt den Anstoß zur systematischen Untersuchung des Elektrizitätshaushaltes der Erde. Die Erforschung des elektrisches Feldes der Atmosphäre geschieht nun im engsten Zusammenhang mit den Untersuchungen, die der Leitfähigkeit der Luft und den in der Atmosphäre wirksamen Ionisatoren, insbesondere den radioaktiven Stoffen gewidmet sind.

Das Grundproblem der Luftelektrizität, die Frage nach dem Ursprung des Feldes, mußte sich verwandeln in die Frage nach der Art und Wirkungsweise der Energiequellen, die das elektrische Feld und damit die Elektrizitätsströmung in der leitenden Atmosphäre unterhalten.

§ 2. **Methode und Instrumentarium.** Das Potential aller an der Erdoberfläche und in der Atmosphäre vorhandenen elektrischen Ladungen sei φ. die elektrische Kraft im Punkte x, y, z sei F (F_x, F_y, F_z), die spezifische räumliche Ladung sei ϱ und die spezifische Flächenladung η, dann gelten für ein statisches Feld allgemein die folgenden Beziehungen

$$\text{(I)} \qquad F_x = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad F_y = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \qquad F_z = -\frac{\partial \varphi}{\partial z},$$

$$\text{(II)} \qquad -4\pi\varrho = \Delta\varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2},$$

$$\text{(III)} \qquad -4\pi\eta = \frac{\partial \varphi}{\partial n} (n \text{ Richtung der äußeren Normalen}) .$$

Durch Messung der Potentialgradienten nach den Koordinatenachsen lassen sich also Feldstärke, räumliche und flächenhafte Ladungen bestimmen. In Wirklichkeit sind Potentialgradienten nach horizontalen Achsen bisher noch nicht nachgewiesen worden; merkliche Beträge dürften sie nur bei turbulenten Kondensationsvorgängen und Niederschlägen erreichen. Legt man die X-Achse des Koordinatensystems durch den Aufpunkt vertikal nach oben, so vereinfachen sich bei Vernachlässigung horizontaler Feldkomponenten die Gleichungen (I), (II), (III) zu

$$\text{(I')} \qquad F = -\frac{d\varphi}{dx},$$

$$\text{(II')} \qquad -4\pi\varrho = \frac{d^2\varphi}{dx^2},$$

$$\text{(III')} \qquad -4\pi\eta = \overline{\frac{d\varphi}{dx}} = -\overline{F} .$$

Es ist ersichtlich, daß Potentialgefällemessungen am Erdboden keinen Aufschluß über die Verteilung räumlicher Ladungen in der Atmosphäre geben können:

dieser kann erst durch Ermittelung des räumlichen Verlaufes des Potentialgefälles in der freien Atmosphäre gewonnen werden. — Das absolute (F. EXNER), d. h. auf die Ebene bezogene Potentialgefälle mißt man mittels zweier Elektroden oder Kollektoren, die man in meßbarem Vertikalabstand isoliert befestigt und mit den Polen eines Elektrometers verbindet; beträgt die abgelesene Potentialdifferenz ΔV Volt und der Vertikalabstand der Elektroden Δh Meter, so ist bei Voraussetzung eines homogenen Feldes $\frac{d\varphi}{dx} = \frac{\Delta V}{\Delta h}$ Volt/Meter. (Zur Reduktion des üblichen Maßes auf absolutes elektrostatisches Maß, sind die in Volt/Meter gemessenen Werte durch 30000 zu teilen.) Bei Messungen am Erdboden[1] pflegt man nur eine Elektrode zu verwenden und die Potentialdifferenz der durch die Elektrode gehenden Niveaufläche gegen die Erde zu bestimmen. Ist der Boden hinreichend eben, so ergibt diese Potentialdifferenz, geteilt durch den Abstand der Elektrode vom Erdboden, das Potentialgefälle. Falls die Potentialfläche Null nicht einwandsfrei zu ermitteln ist, bestimmt man das Potentialgefälle aus der Potentialänderung, die das Elektrometer bei Verschiebung der Elektrode um eine gemessene Höhe anzeigt. Die Messungen werden in möglichst ebenem Gelände vorgenommen; in unebenem Gelände sind Korrektionen erforderlich, die für gewisse einfache Fälle der Bodengestaltung von H. BENNDORF[2] angegeben sind.

Als Elektroden[3] benutzt man bei Messungen am Erdboden gewöhnlich Flammenkollektoren, bei Messungen im Luftballon (vgl. § 5) Tropfkollektoren, radioaktive Präparate oder die von H. EBERT empfohlenen Aktinoelektroden (amalgamierte Zinkplatten, die im Lichte eine negative Ladung bis zum Ausgleich mit dem Potential der Umgebung verlieren).

Als Elektrometer für Potentialgefällemessungen hat sich das EXNERsche Aluminiumblattelektrometer (Meßbereich 50—250 Volt) in der von ELSTER und GEITEL verbesserten Konstruktion[4] vorzüglich bewährt; es zeichnet sich aus durch gute Isolation (vor Staub geschützter Bernsteinstopfen im Innern des mit Natriumtrocknung versehenen Gehäuses; Bernsteinisolation auf Vorschlag von G. QUINCKE), kleine Kapazität, parallaxefreie Ablesung. Das Instrument ist äußerst handlich, erfordert zur Ablesung kein festes Stativ und ist gegen Beschädigung auf dem Transport gut geschützt. Die Empfindlichkeit des Elektrometers wächst in der Regel langsam und bedarf von Zeit zu Zeit der Kontrolle.

Zur Registrierung des Potentialgefälles dient gewöhnlich eine im Freien befindliche Elektrode, deren Träger die Wand des Stationsgebäudes frei durchsetzt und im Innern isoliert befestigt ist; die Elektrode ist leitend mit einem registrierenden Elektrometer verbunden. Man erhält so am Elektrometer Spannungen, die dem absoluten Potentialgefälle proportional sind; der Reduktionsfaktor muß durch Simultanbeobachtungen auf einem möglichst nahe der Registrierstation gelegenen, geeigneten Gelände mittels transportabler Apparate bestimmt werden. Für diese Arbeit eignen sich nur Tage, die von Niederschlägen, niedrigen Wolken, Bodennebeln und Dunstschichten frei sind; treten Änderungen in der nächsten Umgebung der Elektrode ein (Vegetation, Schneedecke u. a. m.), so muß der Reduktionsfaktor neu bestimmt werden. Bei der Wahl des Stationsortes muß die

[1] F. EXNER, Wien. Ber. **95.** (2a) 1088. 1887. — [2] H. BENNDORF, Wien. Ber. **109.** (2a) 923—940. 1900. — [3] K. v. WESENDONCK, Naturw. Rundschau **15.** 233—235. 1900 F. LINKE, Dissert. Berlin 1901. F. HENNING, Ann. d. Phys. **7.** 893—904. 1902. V. CONRAD, Wien. Ber. **111.** (2a) 338—340. 1902. F. LINKE, Phys. Ztschr. **4.** 661—664. 1903. H. EBERT, Beitr. z. Geophys. **6.** 66—86. 1903. H. BENNDORF u. V. CONRAD, BOLTZMANN-Festschrift p. 691—695. 1904. D. SMIRNOW, Phys. Ztschr. **5.** 597—599. 1904. F. LINKE, Luftelektrische Messungen bei 12 Ballonfahrten (Abh. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen, N. F. **3.** Nr. 4. 1904). — [4] J. ELSTER, Phys. Ztschr. **2.** 113—116. 1900. J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **4.** 137 bis 138. 1902.

Nachbarschaft von Großstädten, sowie von Staub und Rauch erzeugenden Fabrikanlagen gemieden werden.

Als registrierendes Elektrometer ist vielfach noch das von MASCART angegebene photographisch registrierende Instrument im Gebrauch. Weite Verbreitung hat das von H. BENNDORF[1] konstruierte, mechanisch registierende Elektrometer gefunden, das sich durch Zuverlässigkeit, geringe Betriebskosten und leicht durchführbare Überwachung vor den photographisch registrierenden Apparaten[2] auszeichnet (Verfertiger: L. CASTAGNA, Wien). Das Instrument ist ein in Nadelschaltung verwendbares Quadrantenelektrometer mit Bifilarsuspension und Schwefelsäuredämpfung; die Zuleitung zur Nadel, die von dem Gehänge mittels Bernstein isoliert ist, wird durch die Säure und das Dämpferblech vermittelt. Von dem Gehänge geht ein horizontaler Aluminiumdraht aus, der durch eine von zwei zu zwei Minuten von einer Kontaktuhr ausgelöste elektromagnetische Druckvorrichtung auf einen von dem Uhrwerk kontinuierlich weiterbewegten Papierstreifen niedergedrückt wird; auf diesem wird mittels eines Farbbandes der Berührungspunkt des Zeigerendes mit einem unter dem Papierstreifen senkrecht zu seiner Längsrichtung verlaufenden Metallzylinder aufgezeichnet. Das Intervall von zwei Minuten gestattet an niederschlagsfreien Tagen eine genügend getreue Wiedergabe der Änderungen des Potentialgefälles.

§ 3. **Jährlicher und täglicher Gang des Potentialgefälles.**[3] Unsere Kenntnis des Potentialgefälles am Erdboden ist noch eine sehr unvollkommene; von $^5/_7$ der

---

[1] H. BENNDORF, Wien. Ber. **111.** (2a) 487—512. 1902; Met. Ztschr. **19.** 282—283. 1902. V. CONRAD, Phys. Ztschr. **4.** 120. 1902. A. G., Der Mechaniker **11.** 253—255. 1903. A. SPRUNG, Phys. Ztschr. **5.** 326—329. 1904. — [2] G. LE CADET, C. R. **134.** 745—747. 1902. L. PALAZZO, Protokoll über die dritte Versammlung d. intern. Komm. f. wiss Luftschiffart. Straßburg 1903. p. 135—138. — [3] G. M. WHIPPLE, Sym. Met. Mag. 1881. p. 157. N. EKHOLM, Mittlgn. d int. Polkommission 1882. Nr. 39. A. ROITI, Lum. électr. 1884. p. 462—469. F. EXNER, Wien. Ber. **97.** (2a) 277—300. 1888. J. ELSTER u. H. GEITEL, CARLS Rep. **24.** 486—489. 1888; Wien. Ber. **98.** (2a) 909—961. 1889. F. EXNER, Wien. Ber. **98.** (2a) 1004—1027. 1889. W. F. MAGIE, Princeton College Bull. 1889. Nr. 4; Met. Ztschr. **7.** 80. 1889. S. A. ANDRÉE, Die Beobachtungen der Luftelektrizität an der schwedischen Polarstation zu Kap Thordsen, Spitzbergen, 1882/83. **2.** 2. 4°. 53 S. Stockholm 1887; Met. Ztschr. **7.** 29—32. 1889. F. EXNER, Wien. Ber. **99.** (2a) 601—653. 1890; Naturw. Rundschau **6.** 159. 1890. J. HANN, Met. Ztschr. **7.** 31. 1890. J. ELSTER u. H. GEITEL, Wien. Ber. **99.** (2a) 1008—1027. 1890; Jahresbericht d. Gymn. Wolfenbüttel 1891. p. 1—34; Elektrot. Ztschr. **12.** 359. 1891. F. MAGNINI, Met. Ztschr. **8.** 357. 1891. CH. ANDRÉ, C. R. **112.** 1509—1512. 1891. A. FINES, Met. Ztschr. **8.** 113—114. 1891. L. PALMIERI, Électr. (2) **3.** 44—47. 1892. J. ELSTER, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte. Halle 1891. p. 21—25; Naturw. Rundschau **7.** 357—358. 1892. A. B. CHAUVEAU, C. R. **117.** 1069—1072. 1893. J. ELSTER u. H. GEITEL, Jahresb. d. Ver. f. Naturw. in Braunschweig 1893. p. 1—17; Wien. Ber. **102.** (2a) 1295—1316. 1894; Naturw. Rundschau **9.** 214. 1894. N. EKHOLM u. SV. ARRHENIUS, Bih. t. K. Svensk. Vet. Akad. Handl. **19.** (1) 1—50. 1894; Met. Ztschr. **11.** 58—59. 1894. E. KIRCHER, Progr. d. Gymn. in Saalfeld 1895. p. 1—50; Naturw. Rundschau **10.** 359—360; Met. Ztschr. **12.** 38—39. 1895. J. ELSTER u. H. GEITEL, Wien. Ber. **109.** (2a) 37. 1895; Naturw. Rundschau **10.** 317—318; Met. Ztschr. **12.** 74. 1895. W. F. MAGIE, Amer. Met. Journ. **11.** 413. 1895; Naturw. Rundschau **10.** 294. 1895. C. CHREE, Proc. Roy. Soc. **60.** 96—132. 1896. A. CANCANI, Rend. Linc. **5.** 10—11. 1896; **6.** 112—114. 1897. J. ELSTER u. H. GEITEL, Jahresb. d. Gymn. zu Wolfenbüttel 1897. p. 1—24; Naturw. Rundschau **12.** 349—352. 365—367. 377—380. 1897. A. GOCKEL, Met. Ztschr. **14.** 281—297. 1897. W. BRAUN, Jahresb. d. naturf. Ges. in Bamberg 1897; Met. Ztschr. **13.** 78. 1896. Rep. of the Kew Observatory Comittee for the year 1897, Proc. Roy. Soc. **63.** 161—191. 1898. J. ELSTER u. H. GEITEL, Jahresb. d. Ver. f. Naturw. Braunschweig 1899. Rep. of the Kew Observatory Comittee, Proc. Roy. Soc. **64.** 1—36. 1899. A. B. CHAUVEAU, C. R. **129.** 500—501. 1899. F. EXNER, Über neuere Untersuchungen auf dem Gebiete der atmosphärischen Elektrizität (Bericht für den intern. Kongr. d. Physiker zu Paris 1900; Met. Ztschr. **17.** 529—543. 1900. A. B. CHAUVEAU, C. R. **131.** 1264—1266. 1900. H. MACHE, Wien. Ber. **109.** (2a) 656. 1900; Naturw. Rundschau **16.** 123—124. 1901. A. B. CHAUVEAU, C. R. **131.** 1298—1300. 1900. Report on Observations in Terrestr. Magn. and Atm. Electr. made at the Central Meteor. Observatory of Japan for the year 1897, Tokio; Nature **64.** 151—153. 1901. F. EXNER, Wien. Ber. **110.** (2a) 311—387. 1901. V. CONRAD u. F. M. EXNER, Wien. Anz. 1901. p. 92. F. EXNER, Gött. Nachr. 1902. p. 231—237; Münch. Ber. **33.** 339—348. 1903. A. HJULER, Publikationen der zweiten dänischen Pamirexpedition.

Erdoberfläche, soweit sie mit Wasser bedeckt ist, liegen keine zuverlässigen Messungen vor, die Festlandbeobachtungen drängen sich zum größten Teil auf die gemäßigte Zone zusammen — aus tropischen und polaren Regionen besitzt man nur spärliches Material.

Der Verlauf des Potentialgefälles zeigt selbst an niederschlagsfreien Tagen bei dauernd positivem Vorzeichen so starke und anscheinend unregelmäßige Schwankungen, wie sie bei keinem anderen meteorologischen Element zur Beobachtung gelangen. Die harmonische Analyse läßt einen deutlich ausgeprägten jährlichen und täglichen Gang erkennen. Das Potentialgefälle zeigt in unseren Breiten ein Maximum in den Wintermonaten (etwa 450 Volt/Meter), von dem es im Frühling schnell abfällt (Sommerminimum etwa 100 Volt/Meter), um erst im Herbst wieder steil zu der winterlichen Höhe anzusteigen. Bei dem täglichen Verlauf ist an heiteren Tagen im allgemeinen ein Sommer- und ein Wintertypus zu unterscheiden; im Winter überwiegt eine einfache Periode mit einem Maximum am Tage und einem Minimum in der Nacht. Der Sommertypus zeigt die Überlagerung einer halbtägigen Periode über die vorwiegend einfache Schwankung des Wintertypus; das Tagesmaximum des Winters wird im Sommer durch ein mehr oder weniger tiefes Mittagsminimum in ein Vormittags- und ein Abendmaximum unterteilt — das nächtliche (Haupt-)Minimum bleibt auch im Sommer bestehen. Dieser allgemeine jährliche und tägliche Verlauf unterliegt mancherlei lokalen Abweichungen, die wesentlich die halbtägige Periode des Sommertypus zu betreffen scheinen. Diese ist offenbar ein Phänomen der untersten, in unmittelbarer Berührung mit dem Erdboden stehenden Luftschichten, wie aus den Beobachtungen von Exner, Mache (in Oberägypten), Chauveau (auf dem Eiffelturm) und den Registrierungen aller Höhenstationen hervorgeht. Auch die Amplituden der einfachen täglichen und jährlichen Periode des Potentialgefälles nehmen mit der Erhebung über den Erdboden merklich ab — auf dem Sonnblickgipfel ergaben sich nur noch geringe Schwankungen. An niederschlagsfreien Tagen mit Nimbus- oder Stratus-Wolken und Bodennebeln zeigt der Verlauf des Potentialgefälles große Schwankungen; das Tagesmittel ist kleiner als dasjenige von heiteren Tagen. Auf diese, sowie auf die an Tagen mit Niederschlägen herrschenden Störungen wird weiter unten eingegangen werden (vgl. § 14).

Der Verlauf des Potentialgefälles scheint sich auf polaren Stationen dem Wintertypus, auf tropischen Stationen dem Sommertypus anzuschließen.

Andere Perioden (z. B. Mondperioden) sind in dem Verlauf des Potentialgefälles für unsere Breiten nicht nachgewiesen worden; in arktischen Breiten besteht vielleicht eine mit dem Polarlicht zusammenhängende Periode.

§ 4. **Die Abhängigkeit des Potentialgefälles von meteorologischen Elementen.**[1] Man hat bei der Untersuchung des Zusammenhanges des Potentialgefälles mit den meteorologischen Erscheinungen unmittelbare und mittelbare Ab-

---

Kopenhagen 1903. 25 S. G. le Cadet, C. R. **136.** 886—888. 1903. B. Zölss, Phys. Ztschr. **5.** 260—263. 1904; Wien. Ber. **112.** (2a) 1—93. 1904.

[1] Ein großer Teil der auf p. 690, Anm. 3 aufgeführten Literatur enthält auch hierher gehöriges Material; ferner F. Exner, Wien. Ber. **96.** (2a) 1—57. 1887. Sv. Arrhenius, Met. Ztschr. **5.** 297—304. 348—360. 1888. P. Lenard, Wied. Ann. **46.** 584—636. 1892; Met. Ztschr. **9.** 79—80. 1892. J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. **101.** (2a) 703—856. 1892; Wied. Ann. **47.** 496—497. 1892; Met. Ztschr. **10.** 36. 1893. W. Trabert, Met. Ztschr. **14.** 106—110. 1897; Naturw. Rundschau **12.** 341—342. 1897. A. Gockel, Met. Ztschr. **16.** 481—487. 1899. H. Benndorf, Wien. Ber. **108.** (2a) 341—370. 1899; Naturw. Rundschau **14.** 341. 1899. F. Exner, Wien. Ber. **108.** (2a) 371—421. 1899; Naturw. Rundschau **14.** 609—610. 1899. R. Ludwig, Wien. Ber. **108.** (2a) 436—444. 1899; Met. Ztschr. **16.** 281. 1899; Naturw. Rundschau **14.** 341. 1899. J. Elster, Mem. della Soc. degli Spettroscopisti ital. **29.** 61. 1900; Naturw. Rundschau **15.** 590. 1900; Met. Ztschr. **17.** 475—476. 1900. A. Gockel, Met. Ztschr. **17.** 175—176. 1900. H. Ebert, ibid. **19.** 385—386. 1902; Gött. Nachr. 1902. p. 219—230; Illustr. aeron. Mitlgn. 1903. Heft 3. N. Hesehus, Journ. d. russ. phys. u. chem. Ges. **34.** 557—560. 1902. A. Gockel, Luftelektrische Untersuchungen (Collec-

hängigkeit des Potentialgefälles von einzelnen Elementen zu unterscheiden; die Unterscheidung ist im allgemeinen auf Grund statistischer Verarbeitung des Beobachtungsmaterials in Anbetracht der verwickelten Abhängigkeit jedes Elementes von anderen Elementen nicht durchführbar. In einzelnen Fällen läßt sich jedoch aus der Ionenhypothese der Elektrizitätsleitung in Gasen eine unmittelbare Abhängigkeit vermuten, nämlich in denjenigen Fällen, für welche diese Hypothese einen Zusammenhang der betreffenden Elemente mit der Leitfähigkeit der Luft ergibt (s. u. § 13). Es hat jede lokale Steigerung der Leitfähigkeit eine Schwächung des Feldes und jede Schwächung der Leitfähigkeit eine Steigerung des Feldes zur Folge. Weitere Zusammenhänge lassen sich übersehen durch Berücksichtigung derjenigen Vorgänge, die geeignet sind, die spezifischen Zahlen der positiven oder der negativen Ionen in der Luft gesondert zu ändern.

Die Einwirkung einiger meteorologischer Faktoren auf das Potentialgefälle hängt wesentlich von lokalen Umständen ab; diese Verhältnisse sind erst in neuester Zeit einer Erklärung zugänglich geworden, als die räumliche Verteilung der radioaktiven Ionisatoren und die lokale Beeinflussung der Leitfähigkeit durch diese bekannt wurde.

Von allen meteorologischen Elementen zeigt der Gehalt an Staub- und Dunstteilchen, der sich am besten aus dem Grade der Durchsichtigkeit der Luft schätzen läßt, den auffälligsten Einfluß auf das Potentialgefälle. Je größer die Zahl der Staub- und Dunstteilchen, also die Zahl der Adsorptionskerne ist, desto kleiner muß bei konstanter Ionisierungsstärke die spezifische Zahl der nicht adsorbierten, d. i. der freien Ionen sein, es muß also bei steigender Lufttrübung die Leitfähigkeit sinken und die Feldstärke anwachsen. Das ganze bisher gesammelte Beobachtungsmaterial zeigt in der Tat einen weitgehenden Parallelismus zwischen Lufttrübung und Potentialgefälle. Es ist einleuchtend, daß alle meteorologischen Faktoren, die eine Wirkung auf die Lufttrübung ausüben, auch mittelbar das Potentialgefälle beeinflussen müssen: so ist bei antizyklonaler Wetterlage (in Mitteleuropa bei überwiegend östlicher Windrichtung) die Neigung zur Bildung von dunstigen Stabilitätschichten in der Atmosphäre vorhanden, mit denen gleichzeitig hohes Potentialgefälle auftritt, während bei zyklonaler Wetterlage mit Luftströmen, die durch Wasserkondensation eines großen Bruchteiles ihrer Adsorptionskerne beraubt sind, niedriges Potentialgefälle vorherrscht. Diese mittelbare Wirkung der Wetterlage auf das Potentialgefälle wird unterstützt durch eine mit dem Steigen und Fallen des Luftdruckes, den die Änderung der Wetterlage begleitenden Phänomenen, unmittelbar verknüpfte Abnahme bezw. Steigerung der Ionisierungsstärke und damit der Leitfähigkeit (s. u. § 9 u. 11), durch welche unmittelbar auch das Potentialgefälle beeinflußt wird. Auf die Frage, ob durch fallenden Luftdruck neben der Erhöhung der Leitfähigkeit noch eine Vermehrung der spezifischen Anzahl der positiven Ionen und damit ein neues auf das Potentialgefälle einwirkendes Moment gegeben wird, soll weiter unten eingegangen werden (s. § 16).

Der Einfluß der Lufttemperatur auf das Potentialgefälle ist wahrscheinlich nur ein mittelbarer; steigende Temperatur gibt in der Nähe des Erdbodens Anlaß zu aufsteigender Luftbewegung, zu sinkendem Luftdruck und damit steigender Leitfähigkeit, sinkendem Potentialgefälle. Von dem Einfluß der Lufttemperatur sind nur schwer zu trennen die Einwirkungen der Bodentemperatur, des Dampfdruckes und der Intensität der Sonnenstrahlung, sie wirken im gleichen Sinne wie die Lufttemperatur; der Bodentemperatur kommt vielleicht eine unmittelbare Wirkungsweise zu (s. u. § 11). Ein weitgehender Parallelismus in dem Einfluß des Dampfdruckes und der ultravioletten mittels Zinkkugelphotometers gemessenen

---

tanea Friburgensia, N. F. Fasc. **4.** 55 S. 1902. Y. Homma, Journ. of College of science, University Tokyo **16.** Art. 7. 1—18. 1902.

Sonnenstrahlung auf das Potentialgefälle, der durch ELSTER und GEITEL festgestellt wurde, erklärt sich wahrscheinlich aus dem Verlaufe der Lufttrübung, der im allgemeinen der entgegengesetzte ist, wie der Gang dieser beiden Elemente. Eine Abhängigkeit des Potentialgefälles von der relativen Feuchtigkeit ist nicht erkennbar. Dagegen besteht eine deutliche Abhängigkeit von der Windrichtung, die zunächst verständlich wird durch Berücksichtigung des Zusammenhangs der Windrichtung mit der Wetterlage und der durch diese bedingten Lufttrübung. Die Herkunft der Luft gibt auch Aufschluß über eine ganze Reihe lokaler Einwirkungen der Windrichtung auf den Verlauf des Gefälles; so ist an Küstenstationen der Einfluß von Land- und Seewinden verständlich. Die Berücksichtigung der Verteilung der radioaktiven Ionisatoren über die Erdoberfläche und der durch diese hervorgerufenen Änderungen der Leitfähigkeit der Luft mit der Windrichtung wird voraussichtlich geeignet sein, eine Anzahl lokaler Anomalien im Verlaufe des Potentialgefälles, die charakteristischen Eigentümlichkeiten des „luftelektrischen Klimas" mancher Station zu erklären. Mit wachsender Windgeschwindigkeit sinkt das Potentialgefälle; in erster Linie ist dieser Zusammenhang wohl dadurch zu erklären, daß große Windgeschwindigkeiten im allgemeinen als Begleiterscheinungen der zyklonalen Wetterlage mit ihrer geringeren Lufttrübung auftreten, deren Wirkung auf die Leitfähigkeit und das Potentialgefälle schon erörtert wurde. In zwei besonderen Fällen scheint auch eine unmittelbare Wirkung großer Windgeschwindigkeiten zu bestehen; es ist nämlich beobachtet worden, daß das Potentialgefälle sehr klein, ja sogar negativ wird, wenn bei starker Trockenheit Staub und Sand durch den Wind aufgewirbelt oder auch bei strenger Kälte feiner Staubschnee durch den Wind über den hartgefrorenen Boden hinweggeweht wird. In beiden Fällen beschränkt sich die Wirkung auf das Potentialgefälle auf die untersten, dem Erdboden benachbarten Luftschichten; sie erklärt sich wahrscheinlich durch den Transport negativer durch Reibung oder durch Ionenadsorption erzeugter Ladungen mit den Staub-, Sand- oder Schneepartikeln. Der Zusammenhang zwischen Potentialgefälle und Bewölkung wurde schon bei Erörterung des täglichen und jährlichen Ganges des Potentialgefälles berührt; hohe Wolken, Cirren, ja selbst Kumuluswolken zeigen keinen merklichen Einfluß auf das Gefälle in der Nähe des Erdbodens. Niedrige Wolken (Nimbus, Cumulonimbus, Strato-cumulus) geben Anlaß zu kleinem Gefälle; die Erklärung ist vorwiegend in der an bewölkten Tagen (zyklonale Wetterlage, sinkender Luftdruck) vergrößerten Leitfähigkeit zu suchen — auf andere Wirkungen niedriger Wolken wird weiter unten eingegangen werden (vgl. § 14) Niedrige Dunst- und Nebelschichten erzeugen ein sehr starkes Feld in der Nähe des Bodens, das über ihrer oberen Grenze zu sehr kleinen Werten abfällt. Diese Verhältnisse sind zu erklären durch die Einwanderung positiver Ionen unter der Wirkung des normalen Feldes; kommen diese Ionen in die obere Grenze der Dunst- oder Nebelschicht, so sind sie nach kurzem Wege in derselben adsorbiert. Die positive Ladung an der oberen Grenze wächst weiter, bis sie das Feld in der darüber befindlichen Luft so weit geschwächt hat, daß der weitere Zufluß positiver Ionen abnimmt; nach unten erfolgt, da im Bereich der Adsorptionskerne nur sehr wenig freie Ionen vorhanden sind, eine schwächere Ableitung der positiven Ladungsschicht und so erhalten sich, solange die Adsorptionsschicht bestehen bleibt, in derselben sehr hohe Werte des Gefälles. Seltener sind Nebel mit negativer Ladung beobachtet worden, deren Entstehung noch eingehender Untersuchung bedarf. Auf das Verhalten des Potentialgefälles beim Eintritt und während des Falles von Niederschlägen, wird weiter unten eingegangen werden (vgl. § 14).

§ 5. **Das Potentialgefälle in höheren Schichten der Atmosphäre.**[1] Durch

[1] F. EXNER (E. LECHERS Messungen), Wien. Ber. **93.** (2a) 267. 1886. J. TUMA, ibid. **101.** (2a) 1556—1559. 1892. R. BÖRNSTEIN, Verh. d. phys. Ges. Berlin **13.** 35. 1894;

die Erforschung der Abhängigkeit des Potentialgefälles von der Höhe über dem Erdboden wurde im letzten Dezennium des vergangenen Jahrhunderts der wichtigste Fortschritt in der Erkenntnis des Wesens der atmosphärischen Elektrizität eingeleitet und die Bedeutung dieses Forschungsgebietes ist noch immer im Wachsen begriffen, so daß es eine eingehendere Würdigung erfahren muß.

Der Verwendung von Drachen und Fesselballons zur luftelektrischen Erforschung der unteren Schichten stehen neben technischen Schwierigkeiten auch solche physikalischer Art (Deformation der Potentialflächen, Änderung der Leitfähigkeit und der räumlichen Ladung der Luft durch den Spitzenstrom u. a.) entgegen — größere Höhen sind diesen Hilfsmitteln überhaupt verschlossen. Zu einwandfreien Untersuchungen des Potentialgefälles in der Höhe ist vorerst allein der Freiballon geeignet. Auch bei den Messungen im Freiballon ist eine Reihe von Fehlerquellen zu berücksichtigen; die wesentlichsten sind die Deformation der Potentialflächen in der Nachbarschaft des Ballons durch Influenzladungen und Eigenladung des Ballons, die erhöhte Leitfähigkeit, lichtelektrische Effekte und vertikale Beschleunigungen des Ballons. Zur Messung des Potentialgefälles im Ballon benutzt man Tropfelektroden (Flüssigkeit für Hochfahrten Alkohol), Spritzkollektoren (Tropfkollektoren mit feiner Ausflußöffnung und hohem Flüssigkeitsdruck), Aktinoelektroden (H. EBERT) und radioaktive Präparate. Zwei am Korbrand isoliert befestigte Elektroden sind leitend mit einem isolierten Elektrometer verbunden und befinden sich in einem Abstande von 15—30 m unter dem Korbboden (bei eingezogenem Schlepptau). Um die vorkommenden großen Änderungen des Potentialgefälles messen zu können, benutzt man entweder variabelen Elektrodenabstand (1—15 m) oder Elektrometer mit verschiedenen Meßbereichen (H. GERDIEN). Das Vorzeichen des Gefälles wird in üblicher Weise durch Annäherung eines geriebenen Hartgummistabes oder mittels eines BOHNENBERGERschen Elektroskops bestimmt. Zur Ermittelung des Einflusses der Ballonladung hat zuerst auf Vorschlag von R. BÖRNSTEIN TUMA zwei Kollektorenpaare in verschiedenem Abstande vom Ballonkorbe, später F. LINKE drei Kollektoren verwendet. Nach EBERT bestimmt man an einem dem Original geometrisch ähnlichen Modell, das man in ein homogenes elektrisches Feld bringt, die an den abgelesenen Potentialdifferenzen anzubringende, von der Influenzierung des Ballons herrührende Korrektion. Der Ballon (Korb und Hülle) ist in seinem normalen Zustande als Leiter der Elektrizität zu betrachten. F. LINKE hat den Einfluß der Ballonladungen auf die Potentialgefällemessungen rechnerisch verfolgt und ist zu dem Resultat gelangt, daß man durch Wirkenlassen eines Kollektors an einer gewissen, von den Dimensionen des Ballons abhängigen Stelle die Deformation der Potentialflächen am Orte der zur Messung benutzten Kollektoren auf einen sehr kleinen Wert herabdrücken kann. Dieser Hilfskollektor ist mit dem Ballon leitend verbunden und schafft etwa von diesem erworbene Ladungen in kurzer Zeit fort. H. EBERT hat die bei luftelektrischen Messungen im Freiballon zu fürchtenden Fehlerquellen einer eingehenden Experimentaluntersuchung unterworfen, nach welcher die größten Störungen durch die übliche Art des Ballastgeben hervor-

---

Naturw. Rundschau **9.** 307. 1894; Bemerkungen hierzu von W. v. BEZOLD, Verh. d. phys. Ges. Berlin **13.** 46—50. 1894. O. BASCHIN, Ztschr. f. Luftschiffahrt **13.** 98. 1894; Naturw. Rundschau **9.** 331. 1894. CH. ANDRÉ, C. R. **117.** 729. 1894; Naturw. Rundschau **9.** 22. 1894. G. LE CADET, C. R. **124.** 494. 1897; Naturw. Rundschau **12.** 671. 1897. R. BÖRNSTEIN, WIED. Ann. **62.** 680—686; Das Wetter **14.** 273—278. 1897. G. LE CADET, Etude du champ électrique de l'atmosphere. 8⁰. 198 p. Lyon et Paris 1898; Met. Ztschr. **15.** 65—67. 1898. J. TUMA, Wien. Ber. **108.** (2a) 227—260. 1899. R. BÖRNSTEIN, Wissenschaftliche Luftfahrten, Herausg. R. ASSMANN und A. BERSON, Abschnitt: Die Luftelektrizität. Braunschweig 1899 u. 1900; Naturw. Rundschau **15.** 579. 1900. H. EBERT, Illustr. aeronautische Mittlgn. 1901. Heft 1. p. 11—24; Beiträge zur Geophysik **6.** 66—86. 1903. H. GERDIEN, Gött. Nachr. 1904. p. 277—299. F. LINKE, Luftelektrische Messungen bei 12 Ballonfahrten Abhandl. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen, N. F. **3.** Nr. 4. 1904).

gerufen werden. Durch Reibung wird der ausfließende trockene Sand negativ elektrisiert und erteilt so dem Ballon eine positive Ladung. H. GERDIEN hat mit Erfolg den Sandballast während der luftelektrischen Messungen durch Wasserballast (für Hochfahrten warmes Wasser) ersetzt; er konnte z. B. zeigen, daß nach ausschließlichem Gebrauch von Wasserballast und einem wirklichen Gefälle von etwa 8 Volt/Meter durch Auswerfen von wenigen Kilogramm Sand ein Gefälle von 45 Volt/Meter vorgetäuscht wurde. Die in höheren Schichten vorhandene größere Leitfähigkeit der Luft zwingt zum Gebrauch äußerst wirksamer Kollektoren; die mit der Höhe zunehmende ultraviolette Strahlung verbietet die Verwendung von blanken Metallflächen an den isolierten Systemen und in ihrer Nachbarschaft, die durch sie erzeugten aktinoelektrischen Ladungen würden zu großen Fehlern Anlaß geben. Vertikale Beschleunigungen des Ballons können insbesondere in Wolken und deren Nachbarschaft solche Werte erreichen, daß sie die Einstellung der Elektrometerblättchen beeinflussen (F. LINKE); man darf daher die Ablesungen nur bei angenähert konstanter Vertikalgeschwindigkeit des Ballons vornehmen oder muß an einem gleichartig gebauten, auf konstantem Potential gehaltenen Elektrometer die erforderliche Korrektion bestimmen.

Die Messungen des Potentialgefälles im Freiballon haben übereinstimmend bei verschiedenen Wetterlagen eine Abnahme mit der Höhe ergeben; während das Gefälle in der Nähe des Erdbodens von der Ordnung 100 Volt/Meter ist, geht es schon in 1000 m über dem Boden auf etwa 20—30 Volt/Meter herab, um dann in der Höhe von etwa 3000 m unter 10 Volt/Meter zu sinken. In noch größeren Höhen, aus denen nur wenige Beobachtungen vorliegen, scheint die Abnahme des Gefälles langsamer zu erfolgen, so daß z. B. von H. GERDIEN in 5900 m Höhe noch 8 Volt/Meter gemessen werden konnten. Während die niedrigen Werte des Gefälles in der Höhe über 3000 m bei verschiedener Wetterlage ziemlich gut übereinstimmen, zeigen die Messungen in den unteren Schichten starke Abhängigkeit von der Wetterlage an. Diese Abhängigkeit ist besonders von F. LINKE untersucht worden; es ergaben sich Verläufe des Potentialgefälles mit der Höhe, die auf starke Ladungsschichten an den oberen und unteren Grenzen von Dunstschichten schließen lassen. Die oft recht verwickelten Ladungsverteilungen lassen sich im allgemeinen auf Grund der Ionenhypothese erklären; so kann z. B. beim Entstehen einer Dunstschicht im normalen Felde durch Einwanderung und Adsorption der positiven Ionen an der oberen Grenze positive Ladung, durch Adsorption der von unten einwandernden negativen Ionen an der unteren Grenze negative Ladung entstehen. Durch besonderen Verlauf der Leitfähigkeit über und unter der Adsorptionsschicht, durch den in gleichen Zeiten eine ungleiche Anzahl positiver und negativer Ionen oben bezw. unten nachgeliefert wird, können ungleiche Ladungen an den Grenzen der Adsoprtionsschicht festgelegt werden, die durch Luftströmungen zu sehr verwickelten Verteilungen angeordnet werden. An Tagen mit Neigung zu Gewitterbildung kommen in der Nähe der Kumuluswolken sehr große Potentialgefälle vor, die durch Kondensation des Wasserdampfes an Ionen erklärt werden. Nach C. T. R. WILSON muß in übersättigter Luft zunächst an den negativen und bei noch höherer Übersättigung auch an den positiven Ionen Kondensation des Wasserdampfes eintreten, wodurch eine sehr vollkommene Trennung der Ionenladung herbeigeführt werden kann (vgl. unten § 14). In Strato-cumulus-Decken scheinen schichtenförmige Anordnungen der Ladungen nicht zu bestehen; hier werden wohl schichtenförmige Anordnungen nach kurzer Zeit durch lokale auf- und absteigende Luftbewegungen zerstört, so daß auch im Innern der Wolkendecke Ladungen wechselnden Vorzeichens gefunden werden können. — Die Messungen geben allgemein ein Anwachsen des Potentialgefälles in Schichten mit größerem Gehalt an Adsorptionskernen. Nimmt man für die untersten 1000 m

Höhe eine Abnahme des Potentialgefälles um 0,1 Volt/Meter[2] an, so ergibt sich für die untersten Luftschichten eine positive räumliche Dichte von $2{,}7 \cdot 10^{-9}$ absoluten oder $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ elektrostatischen Einheiten im Kubikmeter. Da die Abnahme des Gefälles mit der Höhe schwächer wird und in Höhen zwischen 3000 und 6000 m nur noch sehr langsam erfolgt, so müssen auch die positiven räumlichen Dichten von etwa 1000—3000 m Höhe merklich kleiner werden und in Höhen von 3000—6000 m nahezu verschwinden; über größere Höhen fehlt bisher jede Aufklärung. Die positiven Ladungen der Atmosphäre sind also auf die untersten Schichten zusammengedrängt, für die allein eine unmittelbare Beeinflussung durch die Erdoberfläche, ein größerer Gehalt an Adsorptionskernen und ein merklicher jährlicher und täglicher Gang der wichtigeren meteorologischen Faktoren besteht.

Die elektrische Leitfähigkeit der Atmosphäre.

§ 6. **Historisches.**[1] Schon COULOMB fand am Ende des achtzehnten Jahrhunderts, daß der Elektrizitätsverlust isoliert in der Luft aufgestellter geladener Konduktoren nicht allein durch das mangelhafte Isolationsvermögen der Stützen bedingt ist, sondern zum Teil durch eine der umgebenden Luft eigene Leitfähigkeit herbeigeführt wird. Er gab für den Ladungsverlust das nach ihm benannte Gesetz an, welches aussagt, daß der in jedem Zeitelement erfolgende Ladungsverlust (die Potentialabnahme) proportional dem zurzeit vorhandenen Potential des Körpers sei. Dieser Elektrizitätsverlust, die sogenannte Elektrizitätszerstreuung, sollte vermittelt werden durch die Luftmoleküle, Staub- und Wasserteilchen, die von dem geladenen Körper angezogen eine Ladung von ihm aufnehmen und dann von ihm abgestoßen werden sollten. Um die Mitte des vergangenen Jahrhunderts fand MATTEUCCI, daß für die Elektrizitätszerstreuung in kleinen Lufträumen nicht das COULOMBsche Gesetz gilt, sondern daß in gleichen Zeiten gleiche Elektrizitätsmengen zerstreut würden, unabhängig von der angewandten Spannungsdifferenz.

Die ersten Versuche über Elektrizitätszerstreuung in der freien Atmosphäre hat LINSS angestellt; er befestigte auf einer isolierenden Stütze einen Körper mit leitender Oberfläche, der geladen der Luft ausgesetzt wurde, das Potential des Körpers wurde vor und nach der Exposition gemessen. Die Beobachtungen ergaben im Mittel einen Verlust von etwa 1 % pro Minute; LINSS fand auch schon einen jährlichen Gang der Elektrizitätszerstreuung. Da nahmen ELSTER und GEITEL das Problem der Zerstreuung in Angriff; sie beseitigten zunächst die wesentlichsten Fehlerquellen, die der LINSSschen Versuchsanordnung noch anhafteten, indem sie den Zerstreuungskörper auf einem EXNERschen Elektrometer befestigten, dessen Isolation in das Innere des Gehäuses verlegt wurde; so lehrten sie den Elektrizitätsverlust über die isolierende Stütze getrennt von dem durch die Luft vermittelten messen und entzogen auch den Zerstreuungskörper der Wirkung des atmosphärischen Potentialgefälles. Ihre Arbeiten, die sich durch eine für geophysikalische Untersuchungen vorbildliche experimentelle Fragestellung auszeichnen, haben einen neuen Entwickelungsgang in der Erforschung der atmosphärischen Elektrizität eingeleitet. Sie begründeten die Lehre von der Ionenleitung der Atmosphäre

[1] C. A. COULOMB, Mém. de l'Acad. de Paris. 1785. p. 616. C. MATTEUCCI, Ann. Chim. Phys. **28.** 390. 1850. W. LINSS, Met. Ztschr. **4.** 345. 1887; Elektrot. Ztschr. **11.** 506—509. 1890. J. ELSTER u. H. GEITEL, Phys. Ztschr. **1.** 11. 1899; Terr. Magn. a. Atm. Electr. **4.** 213—234. 1899. H. GEITEL, Über die Anwendung der Lehre von den Gasionen auf die Erscheinungen der atmosphärischen Elektrizität. Braunschweig 1901. H. EBERT, Terr. Magn. and Atm. Electr. **6.** 97—118. 1901. H. GEITEL, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **1.** 146 bis 161. 1904.

und erschlossen die Gesetze ihrer Abhängigkeit von den meteorologischen Elementen; sie fanden auch die wichtigsten Quellen der Ionisation der Atmosphäre.

Die neueste, durch die Arbeiten von H. EBERT eingeleitete Entwickelung der Forschung drängt auf quantitative Bewältigung des in schnellem Fluge angehäuften Materials hin; daneben schreitet die Sammlung neuer qualitativer Erkenntnis, insbesondere auf dem Gebiet der radioaktiven Eigenschaften des Erdbodens und der Atmosphäre in stetigem Wachstum fort.

§ 7. **Methode und Instrumentarium.**[1] Der Zerstreuungsapparat nach J. ELSTER und H. GEITEL besteht aus einem EXNERschen Elektrometer mit im Innern des Gehäuses angebrachter Bernsteinisolation (vgl. § 2), auf dessen Blättchenträger mittels eines unten konisch zugespitzten Stiftes ein vertikaler Zylinder aus geschwärztem Messingblech von 9 cm Länge und 5 cm Durchmesser aufgesteckt werden kann. Der Zerstreuungskörper wird von einem ebenfalls aus geschwärztem Messingblech gefertigten Schutzzylinder von 14 cm Höhe und 19 cm Weite umgeben, der oben durch einen Deckel verschließbar ist, unten aber geöffnet bleibt. Man ladet das isolierte System mittels einer Zambonisäule auf das Potential V_1, wartet eine Zeit t (gewöhnlich 15 Minuten), bis das Potential um einen meßbaren Betrag bis auf V_2 abgenommen hat und ermittelt bei abgenommenem Zerstreuungskörper die entsprechenden Werte V_1', t', V_2' zur Bestimmung des Ladungsverlustes über die isolierende Stütze und durch die Luft im Gehäuse, dann gilt nach ELSTER und GEITEL

$$a = \frac{1}{1-n}\left\{\frac{1}{t}\log\frac{V_1}{V_2} - \frac{n}{t'}\cdot\log\frac{V_1'}{V_2'}\right\} ,$$

worin a den sogenannten Zerstreuungskoeffizienten oder kurz „die Zerstreuung" (in Prozenten der Anfangsladung pro Minute), n das Verhältnis der Kapazität des Elektrometers allein zu der Gesamtkapazität des Zerstreuungssystems bezeichnet. Von einigen Beobachtern wurde statt des Schutzzylinders aus Blech ein solcher aus Drahtnetz benutzt; andere Beobachter haben auf den Schutzzylinder ganz verzichtet. Man hat dann für die Angaben solcher abweichender Anordnungen empirisch durch Simultanbeobachtungen Reduktionsfaktoren ermittelt; diese Faktoren besitzen jedoch nicht einmal für eine bestimmte Aufstellung der Apparate eine allgemeine Bedeutung, da sie besonders von Richtung und Stärke der Luftbewegung abhängig sind. H. EBERT fand auch, daß die Spannungsabnahme des Zerstreuungskörpers bei den im Meßbereich des Blättchenelektrometers liegenden Spannungen von 100—200 Volt nicht dem logarithmischen Gesetz folgt, sondern viel mehr dem linearen. Von anderen Beobachtern wurde eine starke Abhängigkeit der Zerstreuungskoeffizienten von der Windstärke bemerkt; B. ZÖLSS hat aus einer großen Zahl von F. SCHWAB angestellter Zerstreuungsmessungen einen für die benutzte Aufstellung des Apparates gültigen Reduktionsfaktor ermittelt, den er bei der Diskussion der Abhängigkeit der Zerstreuung von anderen meteorologischen Elementen dazu benutzte, den Einfluß der Windgeschwindigkeit zu eliminieren. Auf Anregung von E. RIECKE hat H. SCHERING die Wirkungsweise des Zerstreuungsapparates eingehend untersucht; er fand, daß in Luft von

[1] J. ELSTER und H. GEITEL, Phys. Ztschr. **1.** 11—14. 1899; Terr. Magn. and Atm. Electr. **4.** 213—234. 1899. H. GEITEL, Phys. Ztschr. **2.** 116—119. 1900. C. T. R. WILSON, Nature **63.** 195. 1900; Proc. Roy. Soc. **193.** 289. 1899. J. ELSTER und H. GEITEL, Phys. Ztschr. **2.** 560—563. 1901. H. EBERT, ibid. **2.** 662—664. 1901. L. KANN, ibid. **2.** 621—623. 1901. H. GEITEL, ibid. **4.** 97—99. 1902. H. EBERT, Illustr. aeronaut. Mitteilgn. 1902. Heft 4. E. RIECKE, Gött. Nachr. 1903. p. 1—16. 32—38. H. GERDIEN, Phys. Ztschr. **4.** 632—635. 1903. H. MACHE, ibid. **4.** 717—721. 1903. F. HARMS, ibid. **5.** 47. 1904. H. GERDIEN, ibid. **5.** 294—296. 1904. H. GERDIEN u. H. SCHERING, ibid. **5.** 297 bis 298. 1904. H. GERDIEN, Gött. Nachr. 1904. p. 277—299. A. SPRUNG, Phys. Ztschr. **5.** 326—329. 1904. G. LÜDELING, ibid. **5.** 447—451. 1904. H. SCHERING, Dissert. Göttingen 1904. J. ELSTER u. H. GEITEL, Ztschr. f. Instrumentenk. **24.** 193—201. 1904.

normaler (natürlicher) spezifischer Ionenzahl innerhalb des vom Zerstreuungskörper ausgehenden Kraftfeldes (bei aufgesetztem Schutzzylinder) merklich Sättigungsstrom besteht, bis herab zu Potentialen, die unterhalb des Meßbereichs des Blättchenelektrometers liegen. Für den ungeschützten Zerstreuungskörper ergab sich eine zum Teil aus Sättigungsstrom und zum Teil aus ungesättigtem Strom zusammengesetzte Strömung. Die bei der gewöhnlichen Anordnung (mit Schutzzylinder) auf dem Zerstreuungskörper niedergeschlagenen Ionen gelangen zum überwiegenden Teil durch Diffusion, die stark durch Luftbewegung beeinflußt wird, in das Feld, ein sehr geringer Bruchteil entsteht innerhalb des Feldes. Der in gewöhnlicher Weise berechnete Zerstreuungskoeffizient steht in keinem exakt darstellbaren Zusammenhang mit der Leitfähigkeit, der spezifischen Ionenzahl und Ionengeschwindigkeit. H. SCHERING hat eine Anordnung ausgearbeitet, die von den Fehlern des Zerstreuungsapparates frei ist und eine quantitative Leitfähigkeitsmessung ermöglicht; sie besteht aus einem kugelförmigen Zerstreuungskörper (5 cm Radius), der unter einem großen Schutznetz in hinreichendem Abstande von allen geerdeten Leitern isoliert aufgehängt und durch einen sehr dünnen Draht mit einem Blättchenelektrometer verbunden ist. Es wird so wesentlich ungesättigte Strömung in dem Felde der Kugel erreicht, deren Theorie von E. RIECKE gegeben worden ist; die Anordnung liefert den Zerstreuungskoeffizienten unabhängig von der Windgeschwindigkeit.

Der Zerstreuungsapparat ist vielfach auch zur Messung der Ionisierungsstärke in abgeschlossenen Gasquanten benutzt worden; nach ELSTER und GEITEL stellt man zu diesem Zweck den Apparat auf einen abgeschliffenen Metallteller, stülpt darüber eine gasdicht schließende, mit Fenstern zur Ablesung des Elektrometers versehene Glocke und ladet den Zerstreuungskörper mittels einer durch den Deckel der Glocke isoliert eingeführten Sonde. Die Sonde und die Glocke werden dann geerdet und es kann der Spannungsabfall des Zerstreungskörpers beobachtet werden, der ein Maß für den Sättigungsstrom in dem abgeschlossenen Gasquantum bezw. für die Ionisierungsstärke ist. Die Anordnung ist wohl für sehr schwache Ionisierungsstärken einwandfrei; für größere, insbesondere von stark absorbierbaren Strahlungen (vgl. unten § 11) herrührende Ionisierungsstärken ist die Anordnung nicht brauchbar, da dann besonders in dem unteren Teile des Gasvolumens, der gegen das vom Zerstreuungskörper ausgehende Kraftfeld fast ganz durch das Elektrometergehäuse abgeschützt wird, zweifellos bei den anwendbaren Potentialdifferenzen nicht Sättigungsstrom besteht. Es empfiehlt sich vielmehr, das Elektrometergehäuse gasdicht zu machen und den Hals des Gehäuses gasdicht in ein oben mit dicht schließendem Deckel versehenes Blechgefäß, das den Zerstreuungskörper in möglichst gleichmäßigem Wandabstand umgibt, einzusetzen. Durch Verwendung verschieden großer innerer Elektroden (Zerstreuungskörper) läßt sich bei geringem Elektrodenabstand auch bei Untersuchung stark aktiver Emanationen Sättigungsstrom erreichen. Für die Untersuchung äußerst schwacher ionisierender Strahlungen ist dem Zerstreuungsapparat und ähnlichen Anordnungen ein einfaches Blattelektrometer mit guter Isolation wegen seiner geringen Kapazität überlegen.

Obgleich der Zerstreuungsapparat zu quantitativen Messungen der Leitfähigkeit in der freien Luft ungeeignet ist, wird er noch immer von vielen Beobachtern — wohl wegen der Bequemlichkeit seiner Handhabung — vor exakt arbeitenden Meßinstrumenten bevorzugt. Das erste Instrument dieser Art wurde von H. EBERT geschaffen; es ist der Aspirationsapparat zur Messung des Ionengehaltes der Luft — kurz: Ionenzähler genannt. Dieser Apparat besteht aus einem horizontal gelagerten Zylinderkondensator, dessen äußeres Rohr mittels eines seitlichen Ansatzrohres dicht auf den Hals eines EXNER-ELSTER-GEITELschen Blattelektrometers aufgesetzt ist; die innere Elektrode liegt konaxial in dem äußeren Rohre und wird von dem Blättchenträger des Elektrometers ge-

tragen, dessen unten im Gehäuse angebrachter wohlgeschützter Bernsteinstopfen also den einzigen Isolator der inneren Elektrode bildet. Durch den Zwischenraum der beiden konaxialen Elektroden wird mittels eines ASSMANNschen Federaspirators ein Luftstrom gesaugt. Man ladet mittels einer Zambonisäule das isolierte System und liest am Elektrometer das Potential V' ab; nachdem der Aspirator eine Zeitlang gewirkt und das Potential des Systems um einen gut meßbaren Betrag erniedrigt ist, liest man das Potential V'' (Volt) ab. Ist die Kapazität des isolierten Systems C (in Zentimetern) und die vom Aspirator geförderte Luftmenge F (in Kubikzentimetern), so ergibt sich:

$$\varepsilon \cdot n_{n(p)} = \frac{C \cdot (V' - V'')}{F \cdot 300} \quad ,$$

worin ε das Elementarquantum der Ladung (in elektrostatischem Maße) und n_n (bei positiver Ladung des isolierten Systems) bezw. n_p (bei negativer Ladung des isolierten Systems) die Anzahl der negativen bezw. positiven Ionen im Kubikzentimeter — die spezifischen Ionenzahlen — bedeutet. Die Dimensionen des Apparates und die angewandte Luftgeschwindigkeit sind so bemessen, daß bei Verwendung von innerhalb des Meßbereichs des Blättchenelektrometers liegenden Potentialen dem aspirierten Luftvolumen alle Ionen entzogen werden (vgl. unten p. 700). Der Betrag des Sättigungsstromes, der von den innerhalb des Zylinderkondensators entstehenden Ionen unterhalten wird, kann gemeinsam mit dem Ladungsverlust über den Isolator des Elektrometers durch eine Kontrollmessung bei vorn und hinten geschlossenem Zylinderkondensator bestimmt werden.

Verfahren zur Messung der bei luftelektrischen Apparaten vorkommenden kleinen Kapazitäten sind von H. EBERT, F. HARMS und H. GERDIEN angegeben worden.

Die Fördermenge F des Aspirators bestimmt man nach H. EBERT durch Absaugen eines mit Ätherdampf gesättigten Luftvolumens, das in einem mit durchsichtigen Wänden versehenen Kasten von bekannten Dimensionen enthalten ist, indem man die obere Grenze der Ätherluftmischung durch Aufblasen von Tabakrauch sichtbar macht und ihr Hindurchgehen durch zwei, ein bekanntes Luftvolumen einschließende Marken bei intensiver Beleuchtung beobachtet; man erhält so unter Berücksichtigung des ohne Aspiration ausströmenden Volumens ein genähertes Maß für die vom Aspirator in der beobachteten Zeit geförderte Luftmenge. Ein anderes, von H. GERDIEN und H. SCHERING angegebenes Verfahren zur Aichung des Aspirators beruht auf der Anwendung eines Anemometers zur Messung der Luftgeschwindigkeit. Ein äußerst leichter, auf Stahlspitzen in Achat gelagerter Aluminiumdoppelflügel wird vor der Öffnung des Zylinderkondensators in einem Schutzrohre befestigt und die Zahl seiner Umdrehungen in der Sekunde als Funktion der Umdrehungsgeschwindigkeit des Aspirators mittels einer Stroboskopscheibe gemessen; das Anemometer wird mittels eines Gasometers durch Ansaugen in bekannten Luftgeschwindigkeiten geaicht. Die Wirbelbildung an dem Anemometer ist infolge des Fortfalles eines die Reibung erhöhenden mechanischen Zählwerkes so gering, daß die vom Aspirator erzeugte Luftgeschwindigkeit durch das Vorschalten des Anemometers nur um einen Betrag geändert wird, der unterhalb der Messungsfehler liegt.

Der EBERTsche Aspirationsapparat liefert nur die spezifischen Ionenzahlen in der Luft, nicht aber die spezifische Leitfähigkeit $\lambda = \varepsilon n_p v_p + \varepsilon \cdot n_n \cdot v_n$ derselben (v_p und v_n = spezifische Geschwindigkeit der Ionen in elektrostatischem Maße), da die spezifischen Ionengeschwindigkeiten, insbesondere diejenige der negativen Ionen, von dem Zustande der Luft — Gasdichte, Gehalt an Wasserdampf und anderen Beimengungen — abhängen. Nach dem folgenden, von H. GERDIEN ausgearbeiteten Verfahren lassen sich die spezifischen Ionen-

zahlen und Geschwindigkeiten und damit die spezifische Leitfähigkeit mittels eines transportablen Apparates gesondert ermitteln.

Einem Luftstrome von bekannter Geschwindigkeit wird in einem ersten Zylinderkondensator, zwischen dessen Elektroden ein hinreichend schwaches elektrisches Feld besteht, ein meßbarer Bruchteil seines Gehaltes an Ionen entzogen, der Rest wird in einem zweiten Zylinderkondensator mit hinreichend starkem elektrischen Felde bestimmt.

Es seien

V_1' und V_1'' die Anfangs- und Endpotentialdifferenzen zwischen den Elektroden des ersten Zylinderkondensators, gemessen in elektrostatischem Maß,

V_1' und V_2'' die entsprechenden Potentialdifferenzen zwischen den Elektroden des zweiten Zylinderkondensators,

C_1 bezw. C_2 die Kapazität des ersten bezw. zweiten geladenen Systems.

G_1 bezw. G_2 die mittlere Luftgeschwindigkeit im ersten bezw. zweiten Zylinderkondensator,

r_{a_1}, r_{i_1} bezw. r_{a_2}, r_{i_2} die Radien der äußeren und inneren Zylinderfläche des ersten bezw. zweiten Zylinderkondensators,

l_1 bezw. l_2 die Länge der inneren Elektrode des ersten bezw. zweiten Zylinderkondensators,

t die Dauer der Beobachtung (in Sekunden), dann gilt für den ersten Zylinderkondensator

$$(1) \qquad \varepsilon \cdot n_p \cdot v_p = \frac{\log V_1' - \log V_1''}{t} \, C_1 \, \frac{\log\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{2\pi l}$$

und ein entsprechender Ausdruck für $\varepsilon \cdot n_n \cdot v_n$.

Die Geschwindigkeit des Luftstromes im ersten Zylinderkondensator muß dabei folgender Bedingung genügen.

$$G_1 > \frac{2\, v_{p(n)}\, V_1' \cdot l}{\log\left(\frac{r_{a_1}}{r_{i_1}}\right) \cdot (r_a^2 - r_i^2)}\,.$$

Nimmt man an, daß die Luft verschiedene Arten von Ionen eines Vorzeichens enthält, so gibt die Messung der Spannungsabnahme am ersten Zylinderkondensator $\varepsilon\,(n_{p_1} v_{p_1} + n_{p_2} v_{p_2} \ldots)$, worin n_{p_1}, v_{p_1} ... die spezifischen Ionenzahlen bezw. spezifischen Ionengeschwindigkeiten für die einzelnen Ionenarten bezeichnen; dabei hat die Luftgeschwindigkeit in dem ersten Zylinderkondensator der obigen Formel zu genügen, in der für $v_{p(n)}$ der größte vorkommende Wert einzusetzen ist. Bezeichnet man die Leitfähigkeit der Luft mit λ, die Aggregate $\varepsilon \cdot n_{p_1} v_{p_1}$ mit λ_{p_1}, $\varepsilon \cdot n_{p_2} v_{p_2}$ mit λ_{p_2} ..., den Gesamtanteil der positiven Ionen an der Leitfähigkeit mit λ_p und den der negativen Ionen mit λ_n, so ergibt also eine Messungsreihe mit negativer Ladung der inneren Elektrode des ersten Zylinderkondensators $\lambda_p = \lambda_{p_1} + \lambda_{p_2} \ldots$ eine solche mit positiver Ladung $\lambda_n = \lambda_{n_1} + \lambda_{n_2} \ldots$, und $\lambda = \lambda_p + \lambda_n$ und zwar unabhängig von der Luftgeschwindigkeit G_1.

Der Rechnung liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Luftgeschwindigkeit über den ganzen Querschnitt des Zylinderkondensators die gleiche ist und daß die Stromlinien durch den Träger der inneren Elektrode keine Ablenkung von ihrem geradlinigen Verlauf erfahren; vernachlässigt ist ferner die Störung des elektrischen Feldes zwischen den Elektroden durch den Träger, sowie die Ionisierung und Molisierung innerhalb des Zylinderkondensators und die Änderung des Feldes infolge räumlicher Änderung der Ionisation.

Ist der zweite Zylinderkondensator in seinen Dimensionen, seinem elektrischen Felde und der Luftgeschwindigkeit G_2 so bemessen, daß er dem durchgesaugten Luftstrome alle darin noch vorhandenen Ionen entzieht, so gilt:

$$\varepsilon \cdot n_p = \frac{C_1 (V_1' - V_1'') + C_2 (V_2' - V_2'')}{\pi \cdot (r_{a_1}^2 - r_{i_1}^2)\, G_1 \cdot t} \tag{2}$$

und der entsprechende Ausdruck für $\varepsilon \cdot n_n$. Nimmt man wieder für jedes Vorzeichen verschiedene Ionenarten an, so gelten die entsprechenden Formeln; eine Messungsreihe mit negativer Ladung der inneren Elektroden gibt also

$$\varepsilon \cdot n_p = \varepsilon (n_{p_1} + n_{p_2} \ldots)$$

und eine entsprechende Messungsreihe mit positiver Ladung

$$\varepsilon \cdot n_n = \varepsilon (n_{n_1} + n_{n_2} \ldots) .$$

Aus den Formeln (1) und (2) ergeben sich v_p bezw. v_n und zwar im Falle mehrerer Ionenarten von jedem Vorzeichen die sogenannten mittleren spezifischen Ionengeschwindigkeiten

$$v_p = \frac{n_{p_1} v_{p_1} + n_{p_2} v_{p_2} \cdots}{n_{p_1} + n_{p_2} \cdots}$$

und

$$v_n = \frac{n_{n_1} v_{n_1} + v_{n_2} v_{n_2} + \cdots}{n_{n_1} + n_{n_2} + \cdots} .$$

Die an dem vorderen Zylinderkondensator benötigten niedrigen Spannungen sind dadurch auch mittels des Blättchenelektrometers meßbar gemacht, daß an den nach unten durch den Isolator hindurchgeführten Blättchenträger eine kontinuierlich meßbar variable Kapazität angeschlossen wird; man ladet das isolierte System und liest die Spannung am Blättchenelektrometer ab, während das System auf ein Minimum der Kapazität eingestellt ist; für die Dauer der Aspiration bringt man das System auf eine bekannte größere Kapazität (also entsprechend niedrigere Spannung) und liest schließlich bei wiederhergestellter Minimalkapazität die Endspannung ab. Die variable Kapazität besteht aus zwei in eine staubdichte Büchse eingeschlossenen Systemen konaxialer Röhren, die um meßbare Beträge (bei sehr kleinem Luftzwischenraum zwischen den Rohrwänden) ineinander geschoben werden können.

Zur Messung der spezifischen Ionengeschwindigkeit hat H. Mache eine der oben beschriebenen ähnliche Methode angewandt; er schaltet vor den Zylinderkondensator des Ebertschen Apparates einen Zylinderkondensator, zwischen dessen Elektroden mittels eines Normalelements oder durch Abzweigung von stromdurchflossenem Widerstand eine konstante niedrige Potentialdifferenz erhalten wird. Beobachtet man abwechselnd mit vorgeschaltetem Hilfsfeld und ohne dasselbe, so läßt sich bei hinreichend konstanter spezifischer Ionenzahl die spezifische Ionengeschwindigkeit in analoger Weise wie bei der oben beschriebenen Anordnung von H. Gerdien berechnen. Der Vorzug dieser Anordnung vor der Macheschen besteht darin, daß sie die Anteile λ_p und λ_n der positiven und negativen Ionen an der Leitfähigkeit unmittelbar und unabhängig von Schwankungen der spezifischen Ionenzahlen ergibt. H. Mache hat die Ablenkung der Ionen durch das elektrische Feld innerhalb des Luftstromes einer eingehenden Experimentaluntersuchung unterworfen, durch welche die wesentlichen der Rechnung zugrunde liegenden Annahmen und Vernachlässigungen als zulässig erwiesen sind.

Von L. Kann, G. Lüdeling und A. Sprung sind Vorschläge zur Registrierung der Zerstreuung gemacht worden; da von der von Kann angegebenen Anordnung, bei der die Elektrometerblättchen zum Schließen und Öffnen eines Elektromagnete betätigenden Stromes benutzt werden sollten, keine Resultate

bekannt geworden sind, erübrigt sich eine eingehendere Erörterung ebenso wie bei der von den Verfassern als vorläufig bezeichneten Anordnung von LÜDELING und SPRUNG, bei welcher das BENNDORFsche Elektrometer zur Registrierung der Spannungsabnahme eines Zerstreuungskörpers benutzt wurde, zumal Registrierungen nach der ursprünglichen Zerstreuungsmethode nur die Bedeutung qualitativer Versuche haben.

Die Diskussion der Leitfähigkeit ist zurzeit nur in unvollkommener Weise durchführbar, da der Mangel an brauchbaren Registrierungen und die geringe Anzahl der erst in jüngster Zeit mittels einwandfreier Methoden gesammelten Beobachtungsdaten dazu zwingt, auf das in Wirklichkeit quantitativ nicht verwertbare Material an Zerstreuungsbeobachtungen zurückzugreifen. Es wird daher auch von der Wiedergabe von Zahlwerten Abstand genommen und nur der Verlauf und die Abhängigkeit der Leitfähigkeit im allgemeinen als mit dem Verlauf und der Abhängigkeit der Zerstreuungskoeffizienten vergleichbar behandelt werden.

Die Leitfähigkeit setzt sich zusammen (s. o.) aus den Anteilen $\lambda_p = \varepsilon \cdot n_p \cdot v_p$ der positiven und $\lambda_n = \varepsilon \cdot n_n \cdot v_n$ der negativen Ionen; es entsteht nun die Frage, inwieweit diese Aggregate vergleichbar sind mit den bei negativer bezw. positiver Ladung des Zerstreuungskörpers gemessenen Zerstreuungskoeffizienten a_- bezw. a_+, auf deren getrennte Diskussion seit Beginn der Zerstreuungsbeobachtungen nicht weniger Wert gelegt wurde, als auf diejenige des Quotienten $q = a_-/a_+$. Da der Zerstreuungsapparat (vgl. p. 698) in freier bewegter Luft im wesentlichen so wirkt, wie ein EBERTscher Aspirationsapparat mit unbekannter Fördermenge des Aspirators, so werden die Zerstreuungskoeffizienten a_- und a_+ in ihrer Abhängigkeit von meteorologischen Faktoren mehr mit n_p und n_n als mit λ_p und λ_n parallel gehen und es wird der Quotient q für einen Überschuß an positiven Ionen > 1, für einen Überschuß an negativen Ionen < 1 sein. Wegen der großen Unsicherheit, die einem solchen Vergleich der einzelnen Anteile der Leitfähigkeit mit den Zerstreuungskoeffizienten anhaftet, wird von einer gesonderten Diskussion der beiden Anteile Abstand genommen werden; nur eine Frage soll noch berührt werden, deren Bedeutung den meisten Autoren, die sich auch nach Bekanntwerden des normalen Ionengehalts der Luft mit der Diskussion der Größen a_-, a_+ und q befaßt haben, ganz entgangen zu sein scheint. Man hat vielfach nicht nur auf Bergspitzen, sondern auch in der Ebene $q > 1$ gefunden und aus diesem Befund geschlossen, daß durch die Zerstreuungsmessung eine positive räumliche Ladung an Ionen in der Luft nachgewiesen sei, die dem Verlaufe des Potentialgefälles mit der Höhe entspricht. In der Tat aber könnten die aus dem Verlauf des Gefälles hergeleiteten räumlichen Ladungen durch Zerstreuungsbeobachtungen (gilt auch für Messungen mittels des EBERTschen Aspirationsapparates) gar nicht nachgewiesen werden, da sie weit unter der Größe des mit diesen Mitteln beobachtbaren liegen (vgl. § 6). Da nun für q häufig Werte gefunden sind, die weit von Eins entfernt liegen (in der Ebene bis 1,2), so entsteht die Frage, ob wirklich in der Luft ein direkt meßbarer Überschuß an positiven Ionenladungen vorhanden ist, oder ob die großen Abweichungen der Quotienten q von dem Wert 1 nur in der unkontrollierbaren Wirkungsweise des Zerstreuungsapparates ihre Erklärung finden. In der Tat fanden ELSTER und GEITEL, daß schon das Anlegen eines Potentials von wenigen Volt an den Schutzzylinder des Zerstreuungsapparates den Quotienten q merklich beeinflußt, ein Versuch, der in Anbetracht der im Freien unter der Wirkung des normalen Feldes auf dem Schutzdach influenzierten negativen Flächendichte wohl am meisten zur Aufklärung über das Verhalten der Größe q hätte beitragen können.

Zur endgültigen Entscheidung der Frage reicht das bisher mit dem EBERTschen Ionenzähler gesammelte Material noch nicht aus; sollte sich tatsächlich ein direkt meßbarer Überschuß an positiven Ionenladungen herausstellen, so würde der Ver-

lauf des Potentialgefälles mit der Höhe zur Annahme von negativen Ladungen führen müssen, die mittels des EBERTschen Apparates nicht nachweisbar sind und den Überschuß an positiver Ionenladung nahezu neutralisieren; die Annahme ist nicht unwahrscheinlich, denn die negativen Ionen zeigen in weit höherem Maße als die positiven die Eigenschaft, von festen oder flüssigen in der Luft suspendierten Teilchen adsorbiert zu werden, wodurch ihre Beweglichkeit so klein werden müßte, daß sie durch das Feld des EBERTschen Apparates nicht mehr auf der inneren Elektrode niedergeschlagen werden. Nimmt man aber an, daß die Größe q mit $n_p v_p / n_n v_n$ vergleichbar ist (statt mit n_p / n_n), so ergibt sich, da v_n im allgemeinen größer als v_p ist, schon bei Werten von $q < 1$ (bis etwa 0,8) ein Überschuß an positiven Ladungen.

§ 8. **Jährlicher und täglicher Gang der Leitfähigkeit.**[1] Der jährliche Gang der Leitfähigkeit ist nach den Zerstreuungsbeobachtungen von LINNS, ELSTER und GEITEL, F. SCHWAB (bearbeitet von B. ZÖLSS), A. GOCKEL, V. CUOMO, P. CZERMAK u. a. nahe entgegengesetzt dem Gange des Potentialgefälles; die Leitfähigkeit zeigt ein flaches Maximum in den Sommermonaten, ein Minimum mit steilem Abfall und Anstieg in den Wintermonaten. Lokale Einflüsse scheinen Anlaß zu kleinen Abweichungen in den an den verschiedenen St..tionen beobachten Verläufen zu geben. Das bisher in den Tropen und arktischen Breiten gesammelte Material reicht zur Beurteilung des jährlichen Ganges der Leitfähigkeit noch nicht aus. Noch lückenhafter ist das auf den täglichen Gang der Leitfähigkeit bezügliche Material; hier sind insbesondere nur wenig Beobachtungen aus den Nachtstunden vorhanden, auch erstrecken sich die auf den täglichen Gang bezüglichen Beobachtungen bisher nur auf kurze Zeit. Nach ELSTER und GEITEL, A. GOCKEL, E. v. SCHWEIDLER, B. ZÖLSS ist eine doppelte tägliche Periode der Leitfähigkeit vorhanden mit einem Hauptmaximum um Mittag, einem sekundären Maximum einige Stunden vor Sonnenaufgang und Minimis gegen Sonnenaufgang und Sonnenuntergang. Auch in dem täglichen Gange der Leitfähigkeit machen sich lokale Einflüsse geltend, wie besonders aus den Beobachtungen von P. CZERMAK in Innsbruck hervorgeht. Es zeigt also auch der tägliche Gang der Leitfähigkeit gerade das entgegengesetzte Verhalten als der tägliche Gang des Potentialgefälles. Dagegen sind die einzelnen kleineren Schwankungen der Leitfähigkeit durchaus nicht in jedem einzelnen Falle von entgegengesetzten Schwankungen des Potentialgefälles begleitet — das erwähnte regelmäßige Verhalten ergibt sich vielmehr erst bei der Mittelbildung über größere Zeitabschnitte (vgl. unten § 13).

§ 9. **Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von meteorologischen Elementen.**[2] Für den Zusammenhang der Leitfähigkeit mit den meteorologischen Elementen

[1] J. ELSTER u. H. GEITEL, Terr. Magn. and Atm. Electr. **4.** 213—234. 1899; Wien. Ber. **111.** (2a) 1—36. 1902. H. NILSSON, Öfvers. K. Svensk. Vetensk. Ak. Förhandl. **59.** 243—248. 1902. A. GOCKEL, Luftelektrische Untersuchungen (Collectanea Friburgensia, N. F., Fasc. **4.** 55 S. 1902. E. v. SCHWEIDLER, Wien. Ber. **111.** (2a) 1463—1488. 1902. V. CUOMO, Gött. Nachr. 1902. p. 324—353; 1903. p. 104—120. P. CZERMAK, Phys. Ztschr. **4.** 271. 1903. B. ZÖLSS, Wien. Ber. **112.** (2a) 1117—1122. 1903. A. GOCKEL, Arch. de Genève (4) **17.** 93—100. 1904. E RIECKE, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1904. p. 250—256. B. ZÖLSS, Phys. Ztschr. **5.** 106—108. 1904. — [2] J. ELSTER u. H. GEITEL, Terr. Magn. and Atm. Electr. **4.** 213—234. 1899. J. ELSTER, Phys. Ztschr. **2.** 115—116. 1901; Met. Ztschr. **18.** 85—88. 1901. J. ELSTER u. H. GEITEL, Gött. Nachr. 1902. p. 8. POCCHETTINO, Met. Ztschr. **18.** 540—542 1901; Rend. Linc. (5) **10.** 104—109. 1901. J. ELSTER u. H. GEITEL, Wien. Anz. 1902. p. 239—241; Wien. Ber. **111.** (2a) 976—981. 1902. G. RACHMANOW, Terr. Magn. and Atm. Electr. **4.** 122. 1901; Naturw. Rundschau **17.** 183—184. 1902. A. GOCKEL, Phys. Ztschr. **3.** 208—210. 1902; Met. Ztschr. **19.** 476—479. 1902. P. CZERMAK, Met. Ztschr. **19.** 75—78. 1902; Phys. Ztschr. **3.** 185—187. 1902. J. ELSTER, Gött. Nachr. 1902. p. 193 bis 218. W. CASPARI, Phys. Ztschr. **3.** 521—525. 1902. E. v. SCHWEIDLER, Wien. Ber. **111.** (2a) 1463—1488. 1902. H. NILSSON, Öfvers. Svensk. Vet. Akad. Förh. **59.** 243—248. 1902. A. GOCKEL, Phys. Ztschr. **4.** 267—270. 871—876. 1903. V. CUOMO, Gött. Nachr.

gilt im wesentlichen das gleiche, wie für die Abhängigkeit des Potentialgefälles — es lassen sich auf Grund der Ionenhypothese in einigen Fällen Vermutungen über unmittelbare Abhängigkeit aussprechen, in anderen Fällen wird man geneigt sein, mittelbaren Einfluß des betreffenden Elements anzunehmen. Die Zusammenhänge treten bei der Leitfähigkeit im allgemeinen deutlicher hervor, als bei dem Potentialgefälle; der Grund dafür ist wohl darin zu erkennen, daß das Potentialgefälle nicht ausschließlich durch den am Beobachtungsort am Erdboden herrschenden Zustand der Atmosphäre, sondern auch durch die Verhältnisse in der Höhe beeinflußt wird (vgl. unten § 13), während die Leitfähigkeit in erster Linie durch die an Ort und Stelle geltenden meteorologischen Daten bestimmt wird.

Die Leitfähigkeit wird in hohem Maße durch die Zahl der in der Luft vorhandenen Staub- und Dunstteilchen beeinflußt, sie nimmt mit zunehmender Lufttrübung ab und sinkt bei nebeligem Wetter, wenn die Luft von einer großen Zahl als Adsorptionskerne dienender Tröpfchen erfüllt ist, zu außerordentlich kleinen Werten herab. Die Entdeckung dieses Zusammenhanges durch J. ELSTER und H. GEITEL war von einschneidender Wirkung für die Entwickelung des neueren Forschungsganges, denn sie brachte die alte Vorstellung von der Zerstreuung elektrischer Ladungen durch Staub- und Dunstteilchen zu Fall und bereitete der Ionenhypothese den Weg. Durch Messungen mittels des EBERTschen Apparats läßt sich nachweisen, daß die Einwirkung der Lufttrübung auf die Leitfähigkeit in der Tat auf einer Verminderung der spezifischen Ionenzahlen beruht, die freien Ionen werden durch Adsorption an die mit weit größerer Masse begabten Staub- und Dunstteilchen gebunden, wodurch ihre spezifische Geschwindigkeit merklich auf Null herabgemindert wird. Jede Erhöhung der Durchsichtigkeit der Luft, d. h. jede Verminderung der Zahl der Adsorptionskerne bewirkt ein Anwachsen der Leitfähigkeit. Eine deutliche Abhängigkeit läßt sich bei den Änderungen des Luftdruckes nachweisen: sinkender Druck bewirkt steigende Leitfähigkeit. Die Ursache dürfte eine unmittelbare sein, insofern bei sinkendem Luftdruck aus den Erdkapillaren in verstärktem Maße radioaktive Emanation (vgl. unten § 11) hervortritt, wodurch die Ionisierungsstärke und damit bei gleichbleibender Molisierung die spezifische Ionenzahl und die Leitfähigkeit gesteigert wird — und eine mittelbare, insofern sinkender Luftdruck im allgemeinen mit sinkender Lufttrübung verbunden ist. Es wird so auch der Einfluß der Wetterlage auf die Leitfähigkeit verständlich; die zyklonale Wetterlage mit sinkendem Luftdruck, aufsteigender Luftbewegung und vorwiegend adiabatischem vertikalen Temperaturgradienten verhindert die Ansammlung von Staub- und Dunstmassen und führt die dem Erdboden entweichenden radioaktiven Ionisatoren in die Luft — die Leitfähigkeit muß also wachsen — die antizyklonale Wetterlage mit absteigendem Luftstrome und Neigung zur Bildung von Stabilitätsschichten, in denen sich Staub- und Dunstmassen anreichern können, verhindert das Zuströmen der radioaktiven Ionisatoren und verringert durch Vermehrung der Adsorptionskerne die vorhandene Ionenzahl — die Leitfähigkeit muß abnehmen. Nicht immer wirken beide Ursachen im gleichen Sinne; es kommen Wetterlagen vor, bei denen zwar durch sinkenden Luftdruck der Atmosphäre neue Emanation zugeführt, aber das Anwachsen der Leitfähigkeit durch unverminderte Lufttrübung verhindert wird. Andererseits scheint bei gewissen lokalen Fallwinden in der Nachbarschaft von Gebirgen

1902. p. 324—353; 1903. p. 104—120. P. CZERMAK, Phys. Ztschr. **4.** 271. 1903; Wien. Anz. 1903. p. 162—163. J. A. MC CLELLAND, Dublin Trans. (2) **8.** 57—64. 1903. A. SPRUNG, Münch. Ber. **33.** 349—351. 1903. G. LÜDELING, ibid. **33.** 352—362. 1903. W. MEINARDUS, ibid. **33.** 363—366. 1903. B. ZÖLSS, Wien. Anz. 1903. p. 221—223; Wien. Ber. **112.** (2a) 1117—1122. 1903; Phys. Ztschr. **5.** 106—108. 1904. R. BÖRNSTEIN, Verh d. dtsch. phys. Ges. **5.** 404—414. 1903; Phys. Ztschr. **5.** 20—25. 1904. A. LÖWY u. F. MÜLLER, Phys. Ztschr. **5.** 290—294. 1904. A. GOCKEL, ibid. **5.** 257—259. 1904.

(Föhn) gerade bei absteigendem Luftstrome ein Anwachsen der Leitfähigkeit stattzufinden. In der Tat sind solche Fallwinde durch äußerst durchsichtige Luft ausgezeichnet und können wohl auch, wenn sie über die Bruchlinien des Gebirges hinweg gestrichen sind, sich mit der dort reichlich entströmenden Emanation (vgl. unten § 11) beladen haben. Man hat zur Erklärung der Erhöhung der Leitfähigkeit bei intensiver abwärts gerichteter Luftbewegung heranziehen wollen, daß durch solche Luftströme die ionenreichere Luft der höheren Schichten der Atmosphäre (vgl. unten § 10) herabgeführt und so die Leitfähigkeit der unteren Schichten erhöht werden könnte; demgegenüber muß darauf hingewiesen werden, daß es überhaupt nicht angängig ist, mit der spezifischen Ionenzahl eines Luftquantums als einer unabhängigen, längere Zeit konstanten Größe zu rechnen. Selbst bei den intensivsten Fallwinden braucht die Luft aus großen Höhen für ihren Weg zur Erdoberfläche immerhin erheblich mehr als eine Stunde; in dieser Zeit würde die in der Höhe vorhandene spezifische Ionenzahl durch Molisierung auf einen Betrag gesunken sein, der selbst bei Berücksichtigung der Kompression (die z. B. bei Fortfall der Ionisierung und Molisierung die spezifische Ionenzahl beim Herabsinken eines Luftquantums aus etwa 5500 m Höhe verdoppeln würde) der herabsinkenden Luftmassen nicht erheblich höher ausfallen würde, als der gewöhnlich am Erdboden vorhandene. Die herabsinkende Höhenluft dürfte im wesentlichen deshalb ionenreicher sein, weil sie eine geringere Anzahl Adsorptionskerne enthält und weil sie in manchen Fällen einen stärkeren Ionisator mit herabführt. Mit wachsender Lufttemperatur, Bodentemperatur und Strahlungsintensität wächst auch die Leitfähigkeit; ein unmittelbarer Einfluß besteht wohl nur bei der Bodentemperatur, insofern durch Ansteigen derselben das Entweichen der Emanation (vgl. unten § 11) aus den Bodenkapillaren begünstigt wird. Der Einfluß der Lufttemperatur ist vermutlich durch den Luftdruck vermittelt, denn an Tagen mit starker Temperaturschwankung bildet sich besonders starke vertikale Luftbewegung und damit Schwankung des Luftdruckes aus, die Intensität der Sonnenstrahlung, besonders der ultravioletten Strahlung, ist in hohem Maße von dem Grade der Lufttrübung abhängig und dürfte teils infolge dieser Abhängigkeit, teils durch ihren Zusammenhang mit der Luft- und Bodentemperatur mit der Leitfähigkeit parallel gehen. Eine unmittelbare Steigerung der Ionisierungsstärke durch gesteigerte ultraviolette Strahlung findet dagegen in den unteren Schichten der Atmosphäre nicht statt (vgl. unten § 12). Ein Einfluß des Dampfdruckes auf die Leitfähigkeit scheint nicht zu bestehen; dagegen zeigt die relative Feuchtigkeit eine schwache Einwirkung, die wesentlich auf der Verminderung der spezifischen Geschwindigkeit insbesondere der negativen Ionen beruhen dürfte (vgl. unten § 10). Das Beobachtungsmaterial läßt auch einen, wenn auch nur schwach ausgeprägten Parallelismus der Leitfähigkeit und der Bewölkung bis hinauf zu mittlerer Bewölkung erkennen, der wohl auf dem Zusammenhang der Bewölkung mit der Durchsichtigkeit der Luft und der Änderung des Luftdruckes beruht. Einen nach den lokalen Umständen sehr verschiedenen Einfluß übt die Windrichtung auf die Leifähigkeit aus; ist die Verteilung der radioaktiven Ionisatoren des Erdbodens in der Umgebung des Beobachtungsortes keine gleichmäßige, so werden die Winde, welche über emanationsreichere Gegenden hinweggestrichen haben, die Leitfähigkeit am Beobachtungsort im allgemeinen erhöhen. Da an vielen Beobachtungsorten auch ein Zusammenhang zwischen Windrichtung und Lufttrübung besteht, wird auch dieser Umstand auf die Leitfähigkeit einwirken; so zeigen z. B. die Zerstreuungsbeobachtungen auf Kapri ein deutliches Ansteigen der Leitfähigkeit bei den vom Meere kommenden Winden, das wohl wesentlich auf der größeren Klarheit der Seeluft beruht. Auf den Einfluß besonderer lokaler Luftströmungen wurde schon bei Besprechung der vertikalen Komponente der Luftbewegung hingewiesen. Im allgemeinen dürfte auch bei gleichmäßiger Verteilung der radioaktiven Ionisatoren

um den Beobachtungsort und Fortfall einer lokalen Abhängigkeit der Lufttrübung von der Windrichtung ein Einfluß der letzteren auf die Leitfähigkeit bestehen, der durch den Zusammenhang der Windrichtung mit der Wetterlage vermittelt wird. In Mitteleuropa steigt bei westlichen, im allgemeinen mit zyklonaler Wetterlage verbundenen Windrichtungen die Leitfähigkeit an. Die Diskussion des Einflusses der Windstärke auf die Leitfähigkeit ist auf Grund der Zerstreuungsbeobachtungen nicht durchführbar, da durch die Versuchsanordnung (vgl. oben § 7) eine Einwirkung der Luftgeschwindigkeit auf die Resultate der Messung bedingt ist, der etwa vorhandene geophysikalische Zusammenhänge verdeckt. Vermutlich besteht eine wirkliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Windstärke, derart, daß mit wachsender Windstärke auch die Leitfähigkeit wächst; und zwar auf Grund des Zusammenhanges der Windstärke mit der Wetterlage. Einen beachtenswerten Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und den Schwankungen der erdmagnetischen Deklination hat B. ZÖLSS aufgefunden; auf dieses Phänomen wird bei Erörterung des Vertikalstromes (vg. unten § 13) näher eingegangen werden.

Das Gesamtbild des Verlaufs der meteorologischen Elemente eines Beobachtungsortes, wie es mit dem Worte „Klima“ zusammengefaßt wird, bedingt naturgemäß einen für den Ort charakteristischen Verlauf der Leitfähigkeit. Betrachtet man von diesem Standpunkt aus die große Zahl von Beobachtungen, die sich auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der geographischen Breite und der Höhenlage beziehen, so wird in vielen Fällen die Erklärung leicht zu finden sein. So steht die größere Leitfähigkeit der Höhen- und Meeresstationen offenbar im engsten Zusammenhang mit der geringeren Lufttrübung dieser Stationen. Dagegen harren einzelne abnorm hohe Werte der Leitfähigkeit, wie sie z. B. von J. ELSTER auf Spitzbergen gefunden wurden, noch der Erklärung. Wahrscheinlich wird in allen diesen Fällen die Erforschung der radioaktiven Ionisatoren die Ursache der höheren Leitfähigkeit aufdecken.

Auf das Verhalten der Leitfähigkeit während des Falles von Niederschlägen wird noch (vgl. unten § 14) eingegangen werden.

§ 10. **Die Leitfähigkeit in höheren Schichten der Atmosphäre.**[1] Die Untersuchung des Verlaufs der Leitfähigkeit mit der Höhe über dem Erdboden hat zwar nicht einen so fundamentalen Wandel in den Anschauungen der Luftelektriker herbeigeführt, wie das Studium des Potentialgefälles in den höheren Schichten der Atmosphäre, aber sie ist schon nach wenigen Jahren nicht weniger fruchtbringend für den Ausbau der Theorie des atmosphärischen Feldes geworden, als jenes.

Für die Messung der Leitfähigkeit in höheren Schichten der Atmosphäre sind aus den in § 5 besprochenen Gründen vorerst nur Freiballons brauchbar; auch die dort erörterten Vorsichtsmaßregeln müssen bei Leitfähigkeitsmessungen im Freiballon in gleicher Weise beobachtet werden wie bei Potentialgefällemessungen. Insbesondere verdient das Bestehen von Influenz- und Eigenladung des Ballons bei Leitfähigkeitsmessungen vielleicht noch größere Beachtung als bei Potentialgefällemessungen. Hat z. B. der Ballon eine positive Eigenladung (etwa durch Ausgabe von Sandballast) erworben, so wird sich auf die Ionen in seiner Umgebung die „Käfigwirkung“ geltend machen, d. h. es wird in der Nachbarschaft des Ballons die spezifische Zahl der negativen Ionen wachsen, die der positiven Ionen abnehmen. Es wird also durch die Ballonladung

[1] H. EBERT, Münch. Ber. **30.** 511—532. 1900; **31.** 35—51. 1901; Terr. Magn. and Atm. Electr. **6.** 97—118. 1901; Ann. d. Phys. (4) **5.** 718—724. 1901. R. BÖRNSTEIN, Phys. Ztschr. **3.** 408—409. 1902. H. EBERT, Beitr. z. Geophys. **6.** 66—86. 1903. G. LÜDELING, Illustr. aeronaut. Mittlgn. 1903. Heft 10. H. GERDIEN, Phys. Ztschr. **4.** 632—635. 1903; Gött. Nachr. 1903. Heft 6; 1904. p. 277—299. F. LINKE, Abh. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, N. F. **3.** Nr. 4. 1904.

der natürliche Gehalt der Luft an positiven und negativen Ionen künstlich geändert; die theoretische Behandlung der räumlichen Verteilung der Ionisation in der Umgebung eines mit Eigenladung versehenen Ballons bietet selbst in dem einfachsten Falle eines relativ zur umgebenden Luft ruhenden Ballons erhebliche Schwierigkeiten und ist zurzeit ebensowenig durchgeführt, wie das analoge Problem der Einwirkung des influenzierten Ballons. Letzteres besitzt für die Praxis insofern noch größere Bedeutung, als es zwar möglich ist, durch Gebrauch von Wasserballast und Entladevorrichtungen (vgl. oben § 5) die Eigenladung merklich zu beseitigen, nicht aber die Ausbildung von Influenzladungen im elektrischen Felde der Atmosphäre zu verhindern. Es wird also im allgemeinen infolge der Influenz des Erdfeldes der obere Teil des Ballons negative, der untere Teil positive Belegung tragen; bei relativ zur umgebenden Luft ruhendem Ballon wird also um den oberen Teil die spezifische Zahl der positiven, um den Korb herum die spezifische Zahl der negativen Ionen künstlich gesteigert, die spezifische Zahl der ungleichnamigen Ionen vermindert werden. Steigt der Ballon, so können dadurch, daß der Korb zeitweise in den ursprünglich um die Influenzladung des oberen Teiles des Ballons angesammelten Überschuß an positiven Ionen hineinkommt, äußerst schnell wechselnde spezifische Ionenzahlen zur Messung gelangen. Inwiefern durch die Influenzierung oder Eigenladung des Ballons die Messungen der spezifischen Ionenzahlen und der Anteile der positiven und negativen Ionen an der Leitfähigkeit in jedem Falle beeinflußt wurden, läßt sich, wenn man einen merklichen Überschuß einer Ionenart über die andere im ungestörten Felde nicht annimmt (vgl. oben § 7), aus der Übereinstimmung oder Abweichung der für beide Vorzeichen gleichzeitig oder doch unmittelbar nacheinander ausgeführten Messungsreihen beurteilen.

Bei Leitfähigkeitsmessungen im Ballon ist der bei Hochfahrten übliche, äußerst feine Ballastsand nicht nur zur Verhütung der Eigenladung des Ballons, sondern auch wegen der durch den umherstäubenden Sand bewirkten Ionenadsorption zu vermeiden.

Bei dem größten Teile der bisher zur Messung der Leitfähigkeit unternommenen Ballonfahrten sind die besprochenen Vorsichtsmaßregeln nicht beobachtet worden — diese Fahrten haben erst die vorhandenen Fehlerquellen aufdecken müssen — ihre Resultate können jedoch in qualitativer Hinsicht verwertet werden.

Zur Diskussion der Leitfähigkeit in höheren Schichten der Atmosphäre können schon jetzt nicht nur Zertreuungsbeobachtungen (H. EBERT, F. LINKE), sondern auch Messungen nach den exakten Methoden (vgl. oben § 7) (H. EBERT, G. LÜDELING, H. GERDIEN) benutzt werden. Schon die Zerstreunngsbeobachtungen ließen im wesentlichen den Verlauf der Leitfähigkeit erkennen, der später mittels der exakten Methoden genauer untersucht wurde. In den unteren Schichten, etwa bis 3000 m Höhe ist der Verlauf der Leitfähigkeit ein äußerst wechselvoller; je nach dem Grade der Lufttrübung erhält man größere oder kleinere Leitfähigkeit, und zwar betrifft der Einfluß der Lufttrübung wesentlich die spezifische Ionenzahl. F. LINKE hatte mit seinen Zerstreuungsmessungen schon Zählungen der Adsorptionskerne mittels des AITKENschen Staubzählers verbunden, später benutzte auch G. LÜDELING neben dem EBERTschen Aspirationsapparat den Staubzähler. Diese Messungen haben ergeben, daß die Leitfähigkeit in den unteren Schichten gerade bis zu denjenigen Höhen angenähert die am Erdboden vorkommenden Werte beibehält, welche die obere Grenze des Staub- und Dunstmeeres der unteren Schichten bilden. Darüber wächst dann die Leitfähigkeit mit sinkendem Gehalt der Luft an Kondensationskernen. Bei den ersten Fahrten, die der Messung der spezifischen Ionenzahl mittels des EBERTschen Apparats galten, wurde eine erhebliche Zunahme des Ionengehalts mit der Höhe beobachtet; ein solcher Verlauf der spezifischen Ionenzahl scheint für antizyklonale Luft-

bewegung in gewissen Gegenden typisch zu sein. Es handelt sich in solchen Fällen vielleicht um föhnartige Luftströme, die beim Hinwegstreichen über Gebirge sich mit radioaktiven Ionisatoren angereichert haben. Die Fahrten von H. GERDIEN und G. LÜDELING fanden größtenteils bei zyklonaler Wetterlage statt und ergaben nur an der oberen Grenze der Wolkenschichten eine Zunahme der spezifischen Ionenzahlen, in den höheren Schichten schienen sie dann nicht weiter zu wachsen. Auch bei antizyklonaler Luftbewegung fand H. GERDIEN nur an der oberen Grenze von Dunstschichten eine Zunahme des Ionengehalts; in Höhen bis zu 7000 m trat keine erhebliche Zunahme des Ionengehalts mehr ein. Quantitativ ist der Verlauf etwa folgender: am Erdboden findet man im Mittel einen Gehalt an positiven oder negativen Ionen, der etwa 0,2—0,3 elektrostatischen Einheiten im Kubikmeter entspricht, bis zu etwa 3000 m Höhe; soweit noch merkliche Lufttrübung vorhanden ist, steigen diese Werte nur wenig — bis etwa 0,4—0,5, oberhalb der Grenze der Lufttrübung steigt dann der Ionengehalt auf etwa eine elektrostatische Einheit im Kubikmeter; der Gehalt scheint in größeren Höhen im allgemeinen nicht mehr zu wachsen — vielleicht sogar abzunehmen. Über den Ionengehalt und die Leitfähigkeit in Höhen über 7000 m liegen noch keine Messungen vor. — In der Nähe von Wolken zeigen Ionengehalt und Leitfähigkeit ähnlich dem Potentialgefälle schnelle Änderungen; in Wolken sinkt der Ionengehalt unter 0,05 elektrostatische Einheiten im Kubikmeter — Werte, wie sie bei Nebel auch an der Erdoberfläche vorkommen. Gerade die verwickelte Abhängigkeit von Potentialgefälle, Ionengehalt und Leitfähigkeit in der Nähe von Wolken, besonders Schichtwolken, wird der experimentellen wie der theoretischen Forschung noch eine Fülle von Aufgaben stellen, deren Lösung für das allgemeine Problem des elektrischen Feldes der Atmosphäre von weittragender Bedeutung ist.

Die Messungen der spezifischen Ionengeschwindigkeiten haben im allgemeinen eine Zunahme derselben mit der Höhe ergeben, die von dem Gesetz der umgekehrten Proportionalität mit dem Gasdruck nicht merklich abweicht. Während also am Erdboden die spezifischen Geschwindigkeiten der positiven bezw. negativen Ionen etwa 1,3 bezw. 1,5—1,7 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ betragen, wachsen sie schon in etwa 5500 m Höhe, wo der halbe Atmosphärendruck erreicht wird, auf das Doppelte an. In der Nachbarschaft von Kumuluswolken, wo Gebiete mit nahezu wasserdampfgesättigter Luft vorkommen, scheint besonders die spezifische Geschwindigkeit der negativen Ionen etwas geringer zu sein, als dem Gasdruck entsprechen würde; auch am Erdboden findet man bei hoher relativer Feuchtigkeit die spezifische Geschwindigkeit der negativen Ionen kleiner als in trockener Luft.

Der Verlauf der Leitfähigkeit mit der Höhe ist also gerade der entgegengesetzte, wie derjenige des Potentialgefälles, in den unteren Schichten, soweit die wichtigeren meteorologischen Elemente, insbesondere die Lufttrübung, einen merklichen Gang zeigen, ist sie klein und weist mit dem Zustande der Atmosphäre wechselnde Werte auf; in größeren Höhen mit merklich konstanter, geringer Lufttrübung — wo das Potentialgefälle nur noch klein ist — steigt sie zu höheren Beträgen, die sich mit der Höhe vermutlich nur langsam ändern.

§ 11. **Die Ionisierung der Atmosphäre durch radioaktive Stoffe.**[1] Nachdem durch die Arbeiten von J. ELSTER und H. GEITEL die Existenz von freien

[1] H. GEITEL, Phys. Ztschr. **2.** 116—119. 1900. C. T. R. WILSON, Nature **63.** 195. 1900. J. ELSTER u. H. GEITEL, Phys. Ztschr. **2.** 560—563. 590—593. 1901. H. GEITEL, ibid. **3.** 76—79. 1901. J. ELSTER, ibid. **4.** 96—97. 1902. J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **3.** 305—310; **4.** 138—140. 1902; Gött. Nachr. 1902. p. 193—219; Naturw. Rundschau **17.** 614 bis 615. 1902. H. EBERT, Gött. Nachr. 1902. p. 219—231. J. ELSTER u. H. GEITEL, Phys. Ztschr. **3.** 574—577. 1902; EDERS Jahrb. f. Photogr. u. Reprod. Technik. 1902. p. 7. C. T. R. WILSON, Cambr. Proc. **11.** 428—430. 1902; **12.** 17. 1902. S. J. ALLEN, Monthly weather rev. **30.** 576 bis

Ionen in der Atmosphäre erwiesen war, entstand die Frage, wodurch diese Ionisation, welche doch Molisierung, Adsorption und die Fortführung der Ionen durch das elektrische Feld dauernd zu vermindern streben, aufrecht erhalten wird. Wieder waren es J. ELSTER und H. GEITEL, die sich der Lösung dieses Problems zuwandten und durch eine Reihe grundlegender Arbeiten das neue Gebiet: die Erforschung der in der Atmosphäre wirksamen Ionisatoren erschlossen.

Durch Zerstreuungsbeobachtungen in abgeschlossenen Luftmengen konnte H. GEITEL zeigen, daß die anfänglich vorhandene Leitfähigkeit durchaus nicht mit der Zeit abnahm, sondern vielmehr nach einem geringen Anstieg, den man durch Niedersinken des in der Luft enthaltenen Staubes zu erklären versuchte, sich einem Grenzwerte annäherte; es mußte also eine Kraft vorhanden sein, die imstande war, dauernd die zwar sehr geringe Ionisierungsarbeit zu leisten. Man war zunächst geneigt, das Bestehen einer äußerst geringen Ionisation als eine allgemeine Eigenschaft der Gase aufzufassen; man erklärte die Neubildung von Ionen, indem man annahm, bei den Zusammenstößen der Gasmoleküle, die nach dem MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsgesetz in äußerst geringem Betrage auch bei niederer Temperatur mit sehr hohen Geschwindigkeiten erfolgen, würden Elektronen abgesprengt; noch heute ist die Existenz dieses Vorganges nicht als unmöglich erwiesen, obgleich für den größten Teil der Ionisierungsarbeit eine andere Energiequelle aufgefunden wurde (vgl. unten p. 714). Die Versuche GEITELS, die ursprünglich sich nur auf kleine Volumina bezogen, wurden von ihm in Gemeinschaft mit J. ELSTER in größeren abgeschlossenen Luftmengen — Kellern und unterirdischen Höhlen — fortgesetzt. Da zeigte sich das überraschende Resultat, daß die Luft in solchen Räumen, wenn sie einige Tage lang nicht gelüftet worden waren, eine erheblich größere Leitfähigkeit annimmt, als die freie Atmosphäre selbst an den klarsten Tagen. Die Versuche, welche von ELSTER und GEITEL in Wolfenbüttel und im Harz angestellt waren, wurden an anderen Orten von H. EBERT u. a. wiederholt, und bestätigten das Resultat. Es mußte also in größeren, besonders unterirdischen Räumen ein Ionisator wirken, dessen Stärke die im Freien wirksame Ionisierungsstärke noch übertraf. Die Natur dieses Ionisators konnte nicht mehr zweifelhaft sein, als es J. ELSTER und H. GEITEL gelang, auf einem in der Luft frei exponierten, negativ ge-

577. 1902. H. EBERT u P. EWERS, Phys. Ztschr **4.** 162—166. 1902. J. J. THOMSON, Phil. Mag. (6) **4.** 352—367. 1902. E. RUTHERFORD u. S. J. ALLEN, Phil. Mag. (6) **4.** 704—723. 1902. A. SELLA u. A. POCCHETTINO, Rend. Linc. (2) **5.** 527. 1902. J. ELSTER u. H. GEITEL, Arch. d. sc. phys. **13.** 113. 1902. F. HIMSTEDT, Ber. d. Naturf. Ges. zu Freiburg i. Br. **13.** 101 bis 115. 1903; Phys. Ztschr. **4.** 482—483. 1903. E. RIECKE, Gött. Nachr. 1903. p. 1—16. J. C. MC LENNAN und C. F. BURTON, Phys. Rev. **16.** 173—174. 1903. J. ELSTER und H. GEITEL, Münch. Ber. **33.** 301—322. 1903. A. GOCKEL, Phys. Ztschr. **4.** 604—605. 1903. E. RUTHERFORD u. H. L. COOKE, Phys. Rev. **16.** 183. 1903; Phil. Mag. (6) **6.** 403—411. 1903. J. PATTERSON, Cambr. Proc. **12.** 44. 1903. J. C. MC LENNAN, Phys. Ztschr. **4.** 295—298. 1903; Univ. of Toronto Studies, Phys. sc. ser. Nr. 1. p. 1—13. 1903. W. SAAKE, Phys. Ztschr. **4.** 626—632. 1903. H. L. COOKE. Phil. Mag. (6) **6.** 403—411. 1903. F. HIMSTEDT, Ber. d. Naturf. Ges. zu Freiburg i. Br. **13.** 181—189. 1903. H. EBERT, Münch. Ber. **33.** 133—170. 1903. H. RAUSCH V. TRAUBENBERG, Phys. Ztschr. **4.** 460—461. 1903. E. P. ADAMS, Phil. Mag. (6) **6.** 563. 1903. Lord BLYTHSWOOD u. H. S. ALLEN, Nature **69.** 247. 1904. J. ELSTER u. H. GEITEL, Ztschr. f. Instrumentenk. **24.** 193—201. 1904; Phys. Ztschr. **5.** 11—20. 1904. F. HIMSTEDT, Phys. Ztschr. **5.** 210—215. 1904. H. RAUSCH V. TRAUBENBERG, ibid. **5.** 130—134. 1904. F. MÜLLER, ibid. **5.** 357—363. 1904. H. MACHE, ibid. **5.** 441—444. 1904. H. A. BUMSTEAD, ibid. **5.** 504—509. 1904. J. ELSTER und H. GEITEL, ibid. **5.** 321—325. 1904. E. F. BURTON, ibid. **5.** 511—516. 1904. G. C. SIMPSON, Proc. Roy. Soc. **73.** Nr. 491. 1904. H. A. BUMSTEAD und L. P. WHEELER, SILL. Journ. (4) **17.** 97—111. 1904. S. J. ALLAN, Phil. Mag. (6) **7.** 140—150. 1904. H. SCHERING, Phys. Ztschr. **5.** 451—452. 1904. A. GOCKEL, ibid. **5.** 591—594. 1904. J. ELSTER u. H. GEITEL, Terr. Magn. and Atm. Electr. **9.** 49—61. 1904. R. J. STRUTT, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **1.** 12—19. 1904. H. GEITEL, ibid. **1.** 141—161. 1904. E. RUTHERFORD, Radioactivity. Cambridge Univ. Press. 1904. p. 351—382. P. CURIE u. A. LABORDE, C. R. **138.** 1150. 1904. A. B. CHAUVEAU, ibid. **139.** 531. 1904.

ladenen Drahte, Niederschläge zu erzeugen, die durch dünne Metallschichten hindurch die photographische Platte schwärzten und in abgeschlossenen Luftquanten erhöhte Leitfähigkeit erzeugten. Es war also der Nachweis erbracht, daß in der Atmosphäre und besonders intensiv in mit dem Erdboden in Verbindung stehenden Hohlräumen ein radioaktiver Stoff vorkommt, der sich auf negativ geladenen Körpern niederschlagen läßt. Bald wurde erkannt, daß die an sich unsichtbaren Niederschläge mittels eines mit Ammoniak oder Salzsäure befeuchteten Lappens von der Oberfläche der Körper abgewischt werden können, daß die Aktivität verhältnismäßig schnell abnimmt, daß alle dem Erdfelde exponierten Gegenstände mit einer solchen aktiven Schicht bedeckt sind und daß auch auf positiv geladenen Körpern ein allerdings bei gleichen Versuchsbedingungen viel schwächer aktiver (etwa $^1/_{30}$) Stoff niedergeschlagen werden kann. — Aus dem zeitlichen Verlauf der Aktivität, die in etwa 45 Minuten auf die Hälfte sinkt (anfänglich nach einem verwickelteren Gesetz, vgl. Artikel „Radioaktivität" § 15), geht hervor, daß die aus der Atmosphäre auf negativ geladenen Körpern erzeugten Niederschläge identisch sind mit den Induktionen des Radiums. Daß auch die letzte, sehr beständige Umwandlungsstufe unter diesen vorhanden ist, kann eine Beobachtung erklären, die von ELSTER und GEITEL schon vor Entdeckung der Radiuminduktionen in der Atmosphäre gemacht wurde und darin besteht, daß Zerstreuungsapparate, die einige Zeit benutzt worden sind, stets höhere Zerstreuungswerte geben als frisch angefertigte Apparate; auf allen zu luftelektrischen Versuchen benutzten Apparaten macht sich mit der Zeit dieser — übrigens in Schwefelsäure lösliche — Niederschlag bemerkbar.

J. ELSTER und H. GEITEL haben folgendes für vergleichende Beobachtungen besimmtes Verfahren zur Messung der atmosphärischen induzierten Radioaktivität ausgearbeitet:

Man exponiert einen in etwa 2 m Höhe über dem Erdboden an isolierenden Trägern horizontal ausgespannten Draht von etwa 1 mm Durchmesser und etwa 10—20 m Länge mit einer negativen Spannungsdifferenz von etwa 2000 bis 2500 Volt gegen die Erde während einer Zeit von zwei Stunden, dann wickelt man den Draht auf eine Trommel aus Drahtnetz, die in den auch unten geschlossenen Schutztopf des Zerstreuungsapparats gebracht wird, und beobachtet den am Zerstreuungssystem in gemessener Zeit eintretenden Spannungsabfall. Bringt man von diesem den in der gleichen Zeit zuvor am leeren Apparate gemessenen Spannungsabfall in Abzug und bezeichnet die so reduzierte, in einer Stunde eintretende Potentialabnahme mit ΔV (in Volt), so ist nach ELSTER und GEITEL, wenn l die Länge des exponierten Drahtes in Meter bedeutet, das Maß für die atmosphärische induzierte Aktivität, die sogenannte Aktivierungszahl $A = \Delta V/l$. Inwiefern diese Methode in der Tat ein vergleichbares, insbesondere von der Windgeschwindigkeit unabhängiges Maß der radioaktiven Induktionen in der Atmosphäre gibt, bedarf noch der Untersuchung. Nach mehr als zweistündiger Exposition konnten ELSTER und GEITEL keine merkliche Steigerung der Aktivierung erkennen; kürzlich hat H. A. BUMSTEAD nach zwölfstündiger Exposition aus der Atmosphäre neben den Induktionen des Radiums auch noch andere beständigere Niederschläge erhalten, die mit den Thorinduktionen identisch zu sein scheinen. Zur Untersuchung der induzierten Aktivität in der Atmosphäre ist von ELSTER und GEITEL ein transportables Instrumentarium geschaffen worden, das aus einer für den Transport in Abteilungen von etwa 75 Volt Spannung zerlegbaren Hochspannungsbatterie aus Zambonisäulen von etwa 2000—3000 Volt, die in einem staubdicht verschließbaren Blechbehälter eingebaut ist, einem gut isolierenden Hochspannungselektrometer nach BRAUNschem Prinzip, dem für diese Aktivitätsmessungen modifizierten Zerstreuungsapparat und zwei Isolierhaken zum Ausspannen des Drahtes besteht.

Nachdem der Nachweis der induzierten Aktivitäten in der Atmosphäre gelungen war, bot sich die Aufgabe, nach der Emanation zu suchen, deren Umwandlungsprodukte (vgl. Artikel „Radioaktivität" § 13) die Induktionen sind. Die Versuche von Elster und Geitel, betreffend die Aktivierung von negativ geladenen Drähten, hatten besonders starke Wirkungen ergeben in Räumen, deren Wände mit dem Erdboden in unmittelbarer Berührung standen; diese Spur wies auf die feste Erdrinde als die Quelle der in die Atmosphäre gelangenden radioaktiven Emanation hin. In der Tat gelang es J. Elster und H. Geitel durch einen direkten Versuch, Emanation aus dem Erdboden zu gewinnen; sie stellten mittels eines Erdbohrers in der Erde ihres Gartens in Wolfenbüttel ein etwa 1 m tiefes Bohrloch her, setzten in dasselbe ein oben durch Aufgießen von Wasser gut in dem Bohrloch abgedichtetes Rohr ein, und saugten die in dem Erdreich enthaltene Bodenluft in langsamem Strome unter eine luftdicht schließende Glocke, unter welcher der Zerstreuungsapparat aufgestellt war (vgl. oben § 7). Die so gewonnene Bodenluft verlieh der gewöhnlichen Frischluft, wenn sie ihr in kleinen Mengen beigemischt wurde, schon ein merklich gesteigertes Leitvermögen und zeigte in unverdünntem Zustande die Anwesenheit eines Ionisators an, der imstande war, in abgeschlossenen Luftquanten eine weit erheblichere Zahl von Ionen in der Zeiteinheit zu bilden, als in der gewöhnlichen Luft entstehen. Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Ionisierungsstärke des in der Bodenluft von Wolfenbüttel enthaltenen Ionisators ergab einen Anstieg in den ersten Stunden nach Füllung des Versuchsgefäßes, nach etwa sechs Stunden ein Maximum und dann einen langsamen Abfall. Die Versuche von Elster und Geitel wurden in München von H. Ebert und P. Ewers wiederholt, die insbesondere das zeitliche Abklingen untersuchten. Aus diesen Messungen wie auch aus dem Abklingen der aus Bodenluft gewonnenen radioaktiven Induktionen geht hervor, daß die Bodenluft ihre ionisierende Wirkung in erster Linie der Radiumemanation verdankt. Diese Identifizierung auf Grund der radioaktiven Zeitkonstanten wird noch gesichert durch die Arbeiten von H. Ebert, dem es gelang, die Verflüssigungstemperatur der Bodenluftemanation mit derjenigen der Radiumemanation zu identifizieren und die Arbeiten von Bumstead und Wheeler, welche aus der Diffusion der Emanation durch poröse Wände das Molekulargewicht derselben bestimmen konnten.

Die Auffindung der Radiumemanation in der aus den Kapillarhohlräumen des Erdbodens abgesaugten Luft leitete zur Untersuchung von Bodenproben auf Gehalt an radioaktiven Stoffen oder deren Umwandlungsprodukten hinüber. Nach J. Elster und H. Geitel breitet man entweder eine gewogene Menge des zu untersuchenden Materials auf dem Boden der schon beschriebenen Glocke aus, unter der der Zerstreuungsapparat Platz findet, und beobachtet die nach Entweichen der etwa im Material entwickelten Emanation auftretende erhöhte Leitfähigkeit, oder man aktiviert in einem geschlossenen Gefäß, das die Bodenprobe enthält, einen Draht und untersucht die auf ihm induzierten Aktivitäten nach der beschriebenen Methode. Ist nicht nur Emanation, sondern ein radioaktiver Grundstoff vorhanden, so lassen sich seine Verbindungen durch chemische Mittel (Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Schwefelsäure nach Zusatz von Baryumchlorid) anreichern.

Flüssigkeiten, die dem Erdboden entstammen (Quellwasser, Erdöl), untersucht man, indem man die Emanation aus ihnen durch Erwärmen austreibt oder sie mittels Durchperlenlassen von Luft entzieht; die so mit Emanation vermischten Gase werden wieder entweder direkt unter der Glocke auf Emanation geprüft oder es wird in ihnen die Aktivierung von Drähten vorgenommen.

Auch dem Erdboden entströmende Gasquellen führen bisweilen, wie Elster und Geitel an Kohlensäurequellen nachweisen konnten, Emanation mit sich.

Die oben beschriebenen Methoden sind schon zu einer großen Zahl spezieller

Untersuchungen benutzt worden, von denen zunächt diejenigen besprochen werden müssen, die sich auf die Abhängigkeit der aus der Atmosphäre erhaltenen radioaktiven Induktionen von den meteorologischen Elementen und der Lage des Beobachtungsortes beziehen. Nach ELSTER und GEITEL weisen die Aktivierungszahlen einen äußerst schwankenden Verlauf auf; es scheint jedoch darin eine Regel zu bestehen, daß sie im Winter höher sind als im Sommer. Mit Nebel sind Aktivierungszahlen verbunden, die das Jahresmittel übersteigen; dieses Resultat hängt vielleicht mit dem Umstand zusammen, daß bei Nebel im allgemeinen Windstille herrscht, die nach der bisherigen Meßmethode hohe Aktivierungszahlen zu ergeben scheint. In Wolfenbüttel stellten sich regelmäßig bei Winden aus den südlichen und östlichen Quadranten höhere Aktivierungszahlen als bei nördlicher und westlicher Richtung ein. Die auffälligste Abhängigkeit zeigten die Aktivierungszahlen von den Änderungen des Barometerstandes; und zwar entsprach jeder Luftdruckabnahme eine Zunahme derselben. Dieser Zusammenhang stand nach dem Befund von ELSTER und GEITEL, nach dem die Bodenluft stark emanationshaltig ist, zu erwarten; jede Druckabnahme führt zu einer Expansion der in den Erdkapillaren eingeschlossenen Bodenluft, die nach außen in die Atmosphäre entweicht, sofern die Durchlässigkeit der Erdoberfläche nicht durch den Fall von Niederschlägen verringert ist. Zerstreuungsmessungen ließen keinen deutlichen Zusammenhang mit den Aktivierungszahlen erkennen. RUTHERFORD und ALLAN, welche die Versuche von ELSTER und GEITEL in Kanada wiederholten, fanden große Aktivitäten bei schneebedecktem Boden an klaren Wintertagen. G. C. SIMPSON fand in Übereinstimmung damit als vorläufiges Resultat seiner Aktivitätsmessungen in Karasjok (Norwegen) einen deutlichen Einfluß nur bei der Bewölkung, derart, daß große Aktivierungszahlen bei wolkenlosem Himmel auftraten. Bei starker absteigender Luftbewegung fand W. SAAKE in Arosa (Schweiz) im allgemeinen kleine Aktivierungszahlen; es scheinen jedoch gewisse lokale Fallwinde mit erhöhten Aktivierungszahlen (A. GOCKEL) verbunden zu sein, was vielleicht dadurch erklärt werden kann, daß sie über den Kamm von Gebirgen hinweggestrichen sind, wo sie aus den Bruchlinien hervorquellende Emanation aufnehmen könnten. Die Aktivierungszahlen zeigen sich an verschiedenen Beobachtungsorten äußerst verschieden, sie scheinen von der Meeresküste nach dem Festlande hinein zuzunehmen und ein Maximum im Gebirge zu erreichen; letzterer Befund kann durch einen tatsächtichen größeren Emanationsgehalt der Luft im Gebirge bedingt sein, zum Teil wird er aber wohl dadurch erklärt, daß in dem abnorm hohen elektrischen Felde, das über Berggipfeln herrscht, die positiven Träger der radioaktiven Induktion in der Nähe der Bergspitzen angereichert werden. Die größten bisher beobachteten Aktivierungszahlen fand G. C. SIMPSON in Karasjok; sie zeigten hier auch durchaus keine Abnahme, als im arktischen Winter der Boden fest gefroren und mit einer tiefen Schneedecke belegt war. Im Gebirge genügt das normale Feld der Atmosphäre zur Aktivierung von Drähten; ähnlich fand Mc LENNAN, daß auf Drähten, die dem von den Niagarafällen ausgehenden Wasserstaub ausgesetzt und durch denselben negativ geladen waren (vgl. unten § 12), ein Niederschlag von radioaktiven Induktionen sich absetzte. Geringe Aktivierung ist an allen dem elektrischen Felde der Atmosphäre ausgesetzten Stellen (Oberfläche von Gebäuden, Blätter von Bäumen, Drachenschnüre u. s. w.) nachweisbar.

Die in der Atmosphäre aus der Emanation gebildeten radioaktiven Induktionen werden von Regen und Schnee zur Erdoberfläche befördert; C. T. R. WILSON verdampfte frisch gefallenes Regenwasser und fand, daß der Rückstand eine Aktivität zeigte, die in etwa 30 Minuten auf die Hälfte sank. Berücksichtigt man, daß die Kurve des zeitlichen Abklingens der Induktionen des Radiums anfänglich einen verwickelten Verlauf (vgl. Artikel „Radioaktivität“ § 15) hat, derart, daß man in erster Annäherung für die erste Zeit nach der Exposition ein Ab-

klingen in etwa 45 Minuten auf die Hälfte, später ein solches in etwa 28 Minuten annehmen kann, so ist ersichtlich, daß man diese vom Regen mitgeführte Aktivität nicht für eine von den Radiuminduktionen verschiedene zu halten gezwungen ist. Der Unterschied in der Zeitkonstante ist vielleicht nur dadurch zu erklären, daß exponierte Drähte im allgemeinen unmittelbar nach beendigter Exposition zur Untersuchung gelangen, also ein Abklingen in etwa 45 Minuten auf die Hälfte zeigen, während bei den Regentropfen von dem Erwerben der induzierten Aktivität durch den Fall, das Sammeln und Eindampfen längere Zeit bis zur Untersuchung verstreicht, so daß dann ein Abklingen in etwa 30 Minuten auf die Hälfte stattfindet. Die Intensität der Aktivierung scheint von der Art des Regens nicht merklich abzuhängen. Aus dem Regenwasser konnte Wilson durch Zusatz von Baryumchlorid und Ausfällen mit Schwefelsäure, wie auch durch einige andere Reagentien, stark aktive Niederschläge erzielen; dieses Verhalten entspricht durchaus demjenigen, welches die Induktionen von Radium (und auch Thorium) zeigen. Ähnliche Aktivierungen wie für Regen sind von C. T. R. Wilson, Allan und Mc Lennan auch für Schnee nachgewiesen worden.

Für das Zustandekommen der Aktivierung sind verschiedene Erklärungen denkbar; die Niederschläge können Emanation okkludieren, die sich dann in die Induktionen verwandelt, es können die Träger der Induktionen als Kondensationskerne dienen, oder es kann die Aktivierung erst während des Falles stattfinden, wobei die vorwiegend negativ geladenen (vgl. unten § 14) Niederschläge die positiven Träger der Induktionen an sich ziehen.

Der Gehalt der Bodenluft an radioaktiver Emanation ist ein von Ort zu Ort äußerst wechselnder; so fanden Elster und Geitel in Wolfenbüttel, H. Ebert und P. Ewers in München stark aktive Bodenluft, der Wolfenbütteler Bodenluft stand an Aktivität solche aus Göttingen nicht nach, dagegen zeigten sich Luftproben aus Blankenburg am Harz, Würzburg, Wilhelmshöhe bei Kassel nur schwach aktiv. Ebenso fand A. Gockel in Freiburg in der Schweiz nur sehr geringe Aktivität. Die erhaltenen Intensitätsverhältnisse beruhen nur auf vorläufigen Bestimmungen; wenn man einmal daran gehen wird, systematische Karten für die Verteilung der Intensität der Bodenluftemanation zu entwerfen, wird die zeitliche Veränderlichkeit der Bodenluftaktivität, die an jeder Beobachtungsstelle besonders infolge von Luftdruck- und Grundwasserschwankungen stattfindet, besondere Berücksichtigung erfordern.

Auf die Verschiedenheit der Intensität der Bodenluftaktivität an verschiedenen Orten wird sogleich ein neues Licht geworfen durch Vergleich der Bodenmaterialien, aus denen die Proben gewonnen wurden. Am stärksten aktiv erwiesen sich die Proben aus ton- und kalkhaltigem Boden, schwächer waren die Proben aus einer Kiesgrube und aus Tonschieferboden, noch geringer war die Aktivität der Bodenluft aus Muschelkalk und am schwächsten aus Basalt. Durch diese auffällige Abhängigkeit von dem Bodenmaterial wurden Elster und Geitel dazu geführt, die verschiedenen Bestandteile der Erdrinde auf ihre Aktivität zu untersuchen. Gartenerde, Ackererde und Ton aus Wolfenbüttel erwiesen sich als aktiv, dagegen war weißer Quarzsand unwirksam. Lehm aus der Baumannshöhle im Harz war gleichfalls aktiv; es wurde noch eine große Anzahl von Erdarten und auch Seesalz untersucht — merklich aktiv schien nur der käufliche Ton zu sein. Weitere Versuche galten der Entscheidung der Frage, ob die untersuchten Erdarten durch längeren Kontakt mit der aktiven Bodenluft induziert aktiv werden könnten; nur Ton zeigte diese Eigenschaft. Besonders starke Aktivität fanden Elster und Geitel bei „Fango“, einem aus einer Sprudeltherme bei Battaglia in Oberitalien stammenden feinen Schlamme. Durch eine chemische Behandlung, die im wesentlichen die gleiche war, wie die zur Abscheidung des Radiums aus der Pechblende dienende, konnte ein intensiv aktiver Bestandteil aus dem Fango gewonnen werden. Dieser gab eine Emanation aus, in welcher negativ geladene

Körper aktiviert werden konnten. Die Untersuchung der Abklingungskurven führte zu dem Schluß, daß das aktive Prinzip im Fango im wesentlichen aus Radium besteht — allerdings würden zur Darstellung von 1 g Radium etwa 1200 Tonnen Fango erforderlich sein. Ein Thermalschlamm von Baden-Baden erzeugte eine radioaktive Induktion, deren Abklingen langsamer erfolgte, als das der Radiuminduktionen, aber schneller als das der zweiten Thorinduktion.

Das Vorkommen von radioaktiver Emanation in Quellwasser wurde unabhängig voneinander von J. J. THOMSON (Cambridger Leitungswasser), SELLA und POCCHETTINO und F. HIMSTEDT entdeckt; besonders eingehend sind die Eigenschaften dieser Emanation von HIMSTEDT untersucht worden. Er konnte aus der Kondensationstemperatur der Wasseremanation deren Identität mit der Radiumemanation nachweisen. In jüngster Zeit ist eine große Zahl von Quellwässern auf Emanationsgehalt geprüft worden; so wurde Emanation gefunden von J. J. THOMSON in verschiedenen Quellen Englands, von BLYTHWOOD und H. S. ALLAN in den Mineralwässern von Bath, von ADAMS in Cambridge, von H. MACHE im Gasteiner Wasser, von A. GOCKEL im Wasser von Tarasp, Ragaz, Leuk, Baden (Aargau), von BUMSTEAD und WHEELER im Wasser von New Haven (Konnektikut). Es zeigt sich, daß das Quellwasser überall da besonders aktiv ist, wo man aus den geologischen Verhältnissen auf eine Herkunft der Quelle aus besonders großer Tiefe schließen kann. Auch Erdölquellen liefern nach HIMSTEDT, MC LENNAN und BURTON eine Emanation, die mit der Radiumemanation identisch zu sein scheint.

Ferner fand v. TRAUBENBERG den Absorptionskoeffizienten der Wasseremanation in Wasser und Erdöl gleich demjenigen der Radiumemanation.

Auf den Emanationsgehalt von Kohlensäurequellen wurde schon hingewiesen; vermutlich sind alle aus größerer Tiefe hervorströmenden Gase, z. B. die Exhalationen vulkanischen Ursprungs radioaktiv; zwar ist die Aktivität für letztere noch nicht nachgewiesen worden, doch wird sie wahrscheinlich gemacht durch eine Beobachtung v. TRAUBENBERGS, der in der Nähe des Vesuvkraters abnorm hohe Zerstreuungswerte fand, sobald der Wind von dem Krater her wehte.

Die Erforschung der radioaktiven Ionisatoren in der Atmosphäre und der Erdoberfläche ist in den beiden letzten Jahren noch erweitert worden durch die Arbeiten von MC LENNAN und RUTHERFORD und COOKE, die unabhängig voneinander eine äußerst durchdringende, ionisierende Strahlung entdeckten. MC LENNAN untersuchte die Leitfähigkeit eines abgeschlossenen Luftquantums und fand, daß diese auf etwa $^2/_3$ ihres anfänglichen Wertes sank, als er das Versuchsgefäß mit einer 25 cm dicken Wasserschicht umgab. RUTHERFORD und COOKE zeigten, daß die Leitfähigkeit in einem abgeschlossenen Gefäß abnahm, wenn man dasselbe mit einem Bleischirm umgab. COOKE variierte die Versuchsbedingungen und fand, daß die durchdringende Strahlung aus allen Richtungen kommt, unabhängig von der Tageszeit ist und jedenfalls nicht von radioaktiven Präparaten in der Umgebung künstlich erzeugt wurde. Ein 5 cm dicker Bleischirm setzte die Leitfähigkeit in dem Versuchsgefäß um etwa 30 $^0/_0$ herab; durch weitere Verstärkung des Bleischirmes konnte keine weitere Verminderung der Leitfähigkeit erzielt werden.

Aus der allgemeinen Verbreitung radioaktiver Stoffe in der Erdrinde und ihrer Emanationen und Induktionen in der Atmosphäre muß gefolgert werden, daß ein Teil der in der Atmosphäre zu leistenden Ionisierungsarbeit von den radioaktiven Energiequellen bestritten wird. Der größte Teil der von diesen Energiequellen geleisteten Ionisierungsarbeit dürfte auf die α-Strahlung entfallen, die bei der Umwandlung der Emanationen in die Induktionen und bei der Umwandlung der einzelnen Induktionen ausgesandt wird (vgl. Artikel „Radioaktivität" § 13). Da die α-Strahlung schon in wenigen Zentimetern Luft von Atmosphärendruck merklich vollkommen absorbiert wird,

kann die ionisierende Wirkung dieser Strahlung auch nur in denjenigen Bereichen der Atmosphäre vorhanden sein, bis zu welchen die Emanationen vordringen. Die Radiumemanation, deren Abklingen auf die Hälfte in rund vier Tagen erfolgt, dürfte in merklicher Wirksamkeit bis zu beträchtlichen Höhen und bis zu sehr bedeutenden Entfernungen von ihren Quellen an der Erdoberfläche gelangen. Die Verbreitung der ersten drei Radiuminduktionen muß infolge ihres schnellen Absterbens merklich die gleiche sein als diejenige der Radiumemanation. Die Thoremanation, die nach Bumstead (vgl. oben p. 710) in geringem Betrage in der Atmosphäre vorkommt, klingt in etwa einer Minute auf die Hälfte ab (vgl. Artikel „Radioaktivität“ § 23) und dürfte daher vielleicht lokal zu ganz beträchtlicher Konzentration anwachsen, keineswegs aber sich auf merkliche Entfernungen von ihren Quellen ausbreiten können. Die Thorinduktionen, von denen die erste in 55 Minuten, die zweite in 11 Stunden auf die Hälfte abklingt, könnten sich auf etwas größere Entfernungen von ihrem Ursprungsort ausbreiten.

Ein weit kleinerer Anteil der auf die radioaktiven Stoffe entfallenden Ionisierungsarbeit wird offenbar von der β-Strahlung geleistet, die bei der Umwandlung der dritten und vierten Radiuminduktion und der zweiten Thorinduktion auftritt. Da in dem normalen elektrischen Felde der Atmosphäre die Induktionen an der Erdoberfläche angereichert werden (vgl. oben p. 712), wird diese β-Strahlung wie auch die von den Induktionen bei ihrer Umwandlung ausgegebene α-Strahlung besonders in den untersten, dem Erdboden benachbarten Schichten der Atmosphäre ionisierend wirken. Die von Mc Lennan, Rutherford und Cooke in der Atmosphäre entdeckte sehr durchdringende Strahlung ist offenbar identisch mit der γ-Strahlung, die von der dritten Radiuminduktion und der zweiten Thorinduktion (vgl. Artikel „Radioaktivität“ § 5) bei ihrer Umwandlung ausgesandt wird. Die γ-Strahlung wird noch aus einiger Tiefe fähig sein, nach Durchdringung einer gewissen Schicht der Erdrinde in der Atmosphäre ionisierend zu wirken; andererseits wird die γ-Strahlung, welche von den in die Atmosphäre gelangten Induktionen ausgeht, in der Luft Wege von recht beträchtlicher Länge durchlaufen können — allerdings ist die relative auf die γ-Strahlung entfallende Ionisierungsarbeit neben der von den α- und β-Strahlen geleisteten sehr klein (vgl. Artikel „Radioaktivität“ § 5). Aus dem Befund von Cooke, der die Intensität der γ-Strahlung merklich unabhängig von der Richtung nachwies, läßt sich schließen, daß die aus dem Erdboden in die Atmosphäre eindringende γ-Strahlung angenähert an Intensität der aus der Atmosphäre stammenden gleichkommt. Für die Ionisierung der Atmosphäre in der Nähe des Bodens kommen vielleicht auch die von den β- und γ-Strahlungen bei ihrem Auftreffen auf stark absorbierende Körper ausgelösten Sekundärstrahlungen in Betracht.

§ 12. **Andere in der Atmosphäre wirksame Ionisatoren und Elektrisatoren.**[1] Für die unteren Schichten der Atmosphäre kommen neben der Ionisierung durch radioaktive Stoffe andere bekannte Ionisatoren nicht in Betracht, denn die Ionisierung durch Ionenstoß, die zwar bei Gewittern sehr große Ionisationen schafft, hat nur verschwindende Bedeutung, da der momentan vorhandene Ionenreichtum in kurzer Zeit durch Molisierung und Adsorption aufgezehrt wird. Dagegen sind in den unteren Schichten der Atmosphäre Elektrisatoren vorhanden, die zwar auch weit von den radioaktiven Stoffen an Wirksamkeit übertroffen werden, aber wegen ihrer lokalen Bedeutung genannt werden müssen.

[1] J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38.** 40—41. 497—514. 1889; **44.** 722—736. 1892; Naturw. Rundschau **7.** 100. 1892; Wien. Ber. **101.** (2a) 703. 1892. P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **1.** 486—507. 1900; (4) **3.** 298—319. 1900. K. Kaehler, Dissert. Kiel 1903. p. 1—34. J. Elster u. H. Geitel, Phys. Ztschr. **5.** 238—241. 1904; Ztschr. f. Instrumentenk. **24.** 280—282. 1904.

Wie LENARD gefunden hat, treten beim Zerstäuben von Wasser negative Ionen in das umgebende Gas, während die Wassertropfen positive Ladung annehmen. Dieses Phänomen äußert sich als Störung bei Potentialgefällemessungen in der Nähe von Wasserfällen, insofern die Luft negative Ladung enthält, die zu abnormen negativen Gefällewerten Anlaß gibt (Wasserfallelektrizität). Geringe Zusätze zum Wasser können einen Vorzeichenwechsel herbeiführen; so wird die Luft beim Zerstäuben von verdünnter Kochsalzlösung positiv elektrisiert, die Lösung negativ. Dieser Vorgang scheint in der Tat auch für die Atmosphäre Bedeutung zu haben und erklärt vielleicht die hohen positiven Gefällewerte, die gelegentlich in der Nähe der Meeresbrandung beobachtet worden sind.

Auch die lichtelektrische Zerstreuung kommt wohl an einigen Stellen der Erdoberfläche für eine negative Elektrisierung der Luft in Betracht; die Sonnenstrahlung wirkt selbst nach Durchlaufen der Atmosphäre noch zerstreuend auf einige Mineralien, wie z. B. Granit und Flußspat. Besonders wirksam sind die ultravioletten Strahlen, deren Intensität mittels eines kleinen transportablen Photometers nach ELSTER und GEITEL gemessen werden kann; das Photometer besteht aus einer vor jeder Beobachtung frisch zu amalgamierenden Zinkkugel, die in einem mit Dioptervisier und Vertikalkreis versehenen um eine horizontale Achse drehbaren Schutzrohr isoliert befestigt wird. Die Kugel ist mit einem kleinen Kondensator (zur Erreichung gut meßbarer Expositionszeiten) und einem Blättchenelektrometer verbunden; das System wird negativ geladen und die Zinkkugel einige Minuten der Sonnenstrahlung ausgesetzt. Die Geschwindigkeit der Spannungsabnahme des Systems gibt ein Maß für die Intensität der ultravioletten Strahlung.

Über die in großen Höhen der Atmosphäre wirkenden Ionisatoren liegt noch kein Material vor; es ist jedoch nach LENARDS Versuchen zweifellos, daß die kurzwellige ultraviolette Strahlung der Sonne, die infolge ihrer starken Absorbierbarkeit in Luft nicht auf die Schichten am Erdboden ionisierend wirken kann, in größeren Höhen, gerade da, wo sie absorbiert wird, einen großen Bruchteil ihrer Energie in Ionisierungsarbeit verwandeln muß. Danach dürfte in sehr großen Höhen wieder eine deutliche tägliche Periode der Leitfähigkeit auftreten, auf deren Bestehen bereits aus der Tatsache geschlossen worden ist, daß die Verständigung mittels elektrischer Wellen unter sonst gleichen Bedingungen bei Nacht auf größere Entfernungen hin möglich ist als bei Tage.

In großen Höhen findet vermutlich auch zeitweise Ionisierung durch Kathodenstrahlen kosmischen Ursprungs statt (vgl. unten § 15).

Elektrische Strömungen in der Atmosphäre.

§ 13. **Der normale Vertikalstrom.**[1] Das normale Potentialgefälle der Atmosphäre unterhält in der leitenden Luft einen Vertikalstrom, dessen Stromdichte gegeben ist durch $-dV/dh \cdot \lambda$, worin dV/dh das Potentialgefälle und λ die spezifische Leitfähigkeit bedeutet. Nimmt man, um die Größe der Stromdichte für die unteren Schichten der Atmosphäre zu schätzen, ein mittleres Potentialgefälle von 100 Volt/m ($^1/_{300}$ elektrost.), einen Ionengehalt $\varepsilon \cdot n_p = \varepsilon \cdot n_n$ von 0,25 elektrostatischen Einheiten im Kubikmeter ($0{,}25 \cdot 10^{-6}$ elektrost.) eine spezifische Geschwindigkeit der positiven Ionen von 1,3 $\frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ (1,3 · 300 elektrost.) und

[1] A. RÜCKER. Nature **57**. 160. 1897. J. ELSTER u. H. GEITEL, Terr. Magn. and Atm. Electr. **3**. 49—52. 1898; Naturw. Rundschau **13**. 557. 1898. W. TRABERT, Met. Ztschr. **15**. 401—412. 1898. H. EBERT, Phys. Ztschr. **3**. 338—339. 1902; Naturw. Rundschau **17**. 384. 1902. A. NIPPOLDT, Terr. Magn. and Atm. Electr. **7**. 101—113. 1902. H. GERDIEN, Gött. Nachr. 1903. Heft 6; 1904. Heft 4.

eine solche der negativen Ionen von $1{,}6\,\frac{\text{cm}/\text{sec}}{\text{Volt}/\text{cm}}$ (1,6 · 300 elektrost.) an, so ergibt sich die Stromdichte des normalen Vertikalstromes zu

$$^1/_{300}\,(0{,}25\cdot 10^{-6}\cdot 1{,}3\cdot 300 + 0{,}25\cdot 10^{-6}\cdot 1{,}6\cdot 300) = 7{,}3\cdot 10^{-7}$$

in elektrostatischem Maße oder $= 2{,}4\cdot 10^{-16}$ Amp./cm². Bei der Berechnung sind die spezifischen Zahlen der positiven und negativen Ionen in erster Annäherung als gleich vorausgesetzt und es ist der Konvektionsstrom, der durch Transport der räumlichen Ladung bei vertikaler Luftbewegung zustande kommt, vernachlässigt — dieser ist im allgemeinen von ganz anderer Größenordnung; nimmt man nämlich selbst eine Vertikalkomponente der Luftbewegung von 10 cm/sec an, so ergibt sich für den Konvektionsstrom bei einer räumlichen Ladungsdichte von $2{,}7\cdot 10^{-9}$ (vgl. oben § 5) in elektrostatischem Maße zu $9\cdot 10^{-18}$ Amp/cm². Etwa vorhandene, an Staub- und Dunstteilchen adsorbierte Ionenladungen könnten den Konvektionsstrom unter besonderen Umständen allerdings noch vergrößern. So kann der Konvektionsstrom an der Grenze von Dunstschichten und Wolkenschichten, wo einerseits schnelle Änderungen des Potentialgefälles mit der Höhe auf große räumliche Ladungen hindeuten und andererseits durch die große Dichte der Adsorptionskerne die spezifischen Ionenzahlen sehr herabgemindert sind, den normalen Leitungsstrom erreichen und auch wohl übertreffen; nimmt man zum Zweck einer Schätzung den Gehalt an positiven und negativen Ionen im Mittel zu 0,05 elektrostatischen Einheiten im Kubikmeter (vgl. unten § 10) die spezifischen Ionengeschwindigkeiten wie oben zu 1,3 und $1{,}6\,\frac{\text{cm}/\text{sec}}{\text{Volt}/\text{cm}}$ das Feld zu 500 Volt/m — was den Verhältnissen in einem Bodennebel etwa entspricht — und die räumliche Ladung positiv und 50 mal größer an als oben, so ergibt sich für die Stromdichte des Leitungsstromes der gleiche Wert wie oben, nämlich $2{,}7\cdot 10^{-16}$ Amp./cm² für den Konvektionsstrom, aber $4{,}5\cdot 10^{-16}$ Amp./cm² bei einer Vertikalkomponente der Luftgeschwindigkeit von 10 cm/sec; in der Tat wird schon bei einer Vertikalkomponente von 5 cm/sec der Konvektionsstrom je nach seiner Richtung den Leitungsstrom nahezu verdoppeln oder kompensieren können.

Betrachtet man den Leitungsstrom allein, so läßt sich aus dem Gange des Potentialgefälles und der Leitfähigkeit, deren Schwankungen im allgemeinen, besonders in Mitteln über längere Zeit, in entgegengesetztem Sinne erfolgen, der Schluß ziehen, daß die Schwankungen des Vertikalstromes im allgemeinen von geringerem Betrage sein werden, als diejenigen des Potentialgefälles oder der Leitfähigkeit allein. Es scheint sich das Verhalten des Vertikalstromes in der Atmosphäre in vielen Fällen dem für stationäre Strömungen in Strenge gültigen Gesetz, nach welchem längs jeder Stromröhre das Produkt $dV/ds\cdot\lambda = qj = i =$ const. ($dV/ds =$ Gefälle nach der Achse der Stromröhre, $\lambda =$ spezifische Leitfähigkeit, $q =$ Querschnitt der Stromröhre, $j =$ Stromdichte, $i =$ Stromstärke) ist, anzupassen. Dieses Verhalten läßt sich, da eine strenge Theorie der elektrischen Strömung in der Atmosphäre noch aussteht, nur in Annäherung an einem speziellen Falle erläutern: es werde in dem normalen Felde der Atmosphäre für kurze Zeit die Leitfähigkeit und das Feld konstant, somit die Strömung stationär angenommen; dann werde in einer horizontalen Schicht — etwa durch Vermehrung von Adsorptionskernen — die Leitfähigkeit vermindert. Es werden dann zunächst unter Störung des stationären Zustandes in der Schicht an der oberen Grenze derselben positive Ionen, an der unteren negative sich anreichern, die aus den Gebieten oberhalb und unterhalb der gestörten Schicht einwandern. Durch die Anhäufung dieser Ladungen an den Grenzen der Schicht wird in derselben das Gefälle wachsen, bis wieder eine stationäre Strömung — allerdings im allgemeinen bei einem etwas kleineren Werte als vor der Einschaltung der Schicht —

sich einstellt. Während also innerhalb der Schicht die Leitfähigkeit und das Potentialgefälle große Schwankungen ausführen, bleibt der Vertikalstrom fast ungeändert. Die angeführte Betrachtung ist natürlich nur eine rohe Annäherung; die theoretische Behandlung des hier betrachteten Spezialfalles bietet schon erhebliche Schwierigkeiten.

Das zwar schwierige, aber für den Ausbau der Theorie des atmosphärischen Feldes äußerst wichtige Problem des Vertikalstromes ist erst in jüngster Zeit in Angriff genommen worden. H. EBERT benutzte zur Messung des auf einem bestimmten Bereich der Erdoberfläche niedergehenden Vertikalstromes die folgende Anordnung: eine Fläche vom 2 qm (Weißblech) wurde isoliert und oberflächlich mit Vegetation bedeckt, so daß sie der Umgebung nach Möglichkeit gleichwertig war; die Fläche wurde zur Erde abgeleitet, für eine gemessene Zeit isoliert und dann durch ein hochempfindliches, ballistisches Galvanometer hindurch geerdet. Die Messungen ergaben eine Stromdichte von $1{,}7 \cdot 10^{-16}$ Amp./cm², wenn auch die Anordnung, da die isolierte Fläche 1—4 m über dem Boden angebracht war, vielleicht nicht den wirklichen Vertikalstrom ergab, so zeigt das Resultat doch der Größenordnung nach gute Übereinstimmung mit der aus Leitfähigkeit und Gefällemessungen geschätzten Stromdichte. Die Methode der simultanen Potentialgefälle- und Leitfähigkeitsmessungen wird, da sie einwandfrei und mittels transportabler Apparate durchführbar ist, für die Zukunft größere Bedeutung erlangen müssen.

In höheren Schichten der Atmosphäre sind bereits vereinzelte Messungen des Vertikalstromes nach dieser Methode von H. GERDIEN ausgeführt; sie scheinen eine nicht unerhebliche Abnahme der Stromdichte des Vertikalstromes in Höhen über 3000 m anzudeuten. Zusammenhängende Messungen, aus denen der Verlauf des Vertikalstromes mit der Höhe über dem Boden entnommen werden könnte, stehen noch aus.

Abnorm große Werte der Stromdichte des Vertikalstromes dürften auf Bergspitzen vorkommen, über welchen sich die Potentialflächen des atmosphärischen Feldes dicht zusammendrängen und die Luft im allgemeinen eine sehr große Leitfähigkeit aufweist. Damit im Einklang haben Erdstrommessungen im Gebirge in der Tat starke von den Gipfeln zu Tal fließende Ströme ergeben.

Die luftelektrischen Methoden zur Messung des Vertikalstromes könnten in wirksamster Weise durch quantitative Bestimmung des Linienintegrals der Horizontalintensität des erdmagnetischen Feldes und durch Erdstrommessung ergänzt werden. So deutet z. B. der von B. ZÖLSS gefundene Parallelismus zwischen Zerstreuung und Amplitude der täglichen Deklinationsschwankung auf einen Zusammenhang der erdmagnetischen Variationen mit denjenigen des atmosphärischen Vertikalstromes hin. Auch für das Studium der erdmagnetischen „Elementarwellen" dürften die luftelektrischen Methoden mit Vorteil Verwendung finden.

Durch den im normalen elektrischen Felde der Atmosphäre bestehenden Vertikalstrom wird dauernd der Erde positive Ladung zugeführt; es ist die Hauptaufgabe einer Theorie des atmosphärischen Feldes, Energiequellen aufzufinden, die imstande sind, qualitativ und quantitativ den im normalen Felde stattfindenden Strömungsvorgang zu unterhalten — und die Wirkungsweise dieser Energiequellen klarzulegen.

§ 14. **Niederschlags- und Gewitterelektrizität.**[1] Störungen des normalen Vertikalstromes in der Atmosphäre treten ein, so oft das Potentialgefälle Störungen

[1] Die Literatur, betreffend Blitzstatistik, Blitzschadenstatistik, Gewitterstatistik, Gewitterregistratoren, Blitzschutzvorrichtungen, findet sich in den Lehrbüchern der Meteorologie und Klimatologie und in den Handbüchern der Elektrotecknik. Eine große Zahl von einzelnen Beobachtungen sind in der Meteorologischen Zeitschrift und der Zeitschrift „Das Wetter" publiziert. Die Referate über die Gesamtliteratur dieses Gebietes in Fortschr. d. Phys., 3. Abt., werden seit Jahrzehnten von L. WEBER besorgt. Ferner: A. KUNDT, POGG. Ann. **135.** 315.

unterworfen ist; vernachlässigt man die vereinzelten Fälle, in denen das Potentialgefälle bei heiterem Wetter (vgl. oben § 4) negativ gefunden wird, so treten diese im wesentlichen im Verein mit Niederschlägen (Regen, Schnee, Graupeln, Hagel) und Gewittern auf. Die Dauer des gestörten Verlaufs ist abhängig von dem Klima des Beobachtungsortes. Für Kremsmünster z. B. fand B. Zölss während $10\,^0/_0$ der gesamten Beobachtungszeit gestörtes Potentialgefälle; da die negativen Werte des Potentialgefälles gewöhnlich sehr groß sind, bildet die während des gestörten Verlaufs des Vertikalstromes der Erde zugeführte negative Elektrizitätsmenge vielleicht einen nicht unbeträchtlichen Bruchteil der vom normalen Strome beförderten positiven (vgl. § 16). Es ist einleuchtend, daß gerade den Untersuchungen der elektrischen Natur der Niederschläge eine große Bedeutung für die Erforschung des Elektrizitätshaushalts der Atmosphäre zukommen muß.

Solche, über mehrere Jahre ausgedehnte Untersuchungen sind zuerst von J. Elster und H. Geitel angestellt worden; die von ihnen benutzte Anordnung war folgende: die Niederschläge wurden auf einer wohl isolierten und vor der Influenz des atmosphärischen Feldes möglichst geschützten Metallschale aufgefangen, die mit einem Quadrantenelektrometer verbunden wurde. Die Schale wurde während einer gemessenen Zeit den Niederschlägen freigegeben, dann wurde ein Deckel über die Einfallsöffnung des Apparats gedeckt und das Potential abgelesen, bis zu welchem sich das isolierte System aufgeladen hatte. Darauf wurde das System entladen und die Schale von neuem den Niederschlägen ausgesetzt; gleichzeitig wurden Messungen des Potentialgefälles vorgenommen. Die etwas modifizierte Elster-Geitelsche Anordnung wurde später von H. Gerdien zur kontinuierlichen Registrierung der von den Niederschlägen der Auffangeschale zugeführten Stromstärke benutzt; daneben wurden Potentialgefälle und Niederschlagsmenge registriert.

Der Verlauf der Niederschlagselektrizität und des Potentialgefälles ist ein äußerst schwankender, so daß es fast aussichtslos erscheint, einfache gesetzmäßige Beziehungen derselben aufzufinden; das Gesamtbild ist etwa folgendes.

Die Niederschläge vom Landregentypus sind meist von negativem Potentialgefälle begleitet, das während des Falles von Niederschlägen bis auf etwa 1000—2000 Volt/m anwachsen kann; charakteristisch ist das seltene Vorkommen starker positiver Felder. Das Vorzeichen der Niederschlagselektrizität wechselt, doch überwiegt im allgemeinen die negative Ladung; die bei Landregen der Erdoberfläche zufließenden Stromstärken gehen bis etwa 10^{-14} Amp./cm² herauf,

---

1868. A. Schuster, Phil. Mag. (5) **7.** 316. 1879. J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. **99.** (2a) 421—450. 1890. H. Geitel, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte Halle 1891. p. 25—28; Naturw. Rundschau **7.** 372. 1892. J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. **101.** (2a) 1485 bis 1504. 1892. L. Sohncke, Abh. d. Bayr. Akad. d. Wiss. **18.** (3) 591—659. 1894. A. Gockel, Das Gewitter, zweite Vereinsschrift d. Görres-Ges. zu Köln 1895. 8⁰. 120 S.; Die Natur **44.** 513—515. 1895. W. v. Bezold, Ann. d. Hydrogr. **23.** 318—321. 1895; Met. Ztschr. **12.** 121—125. 1895. W. Meinardus, Ann. d. Hydrogr. **22.** 506—514. 1895. E. Riecke, Gött. Nachr. 1895. p. 419—422. F. Pockels, Isis, 1896. p. 64—67. G. Folgheraiter, Met. Ztschr. **14.** 425—426. 1897. A. Riggenbach, ibid. **14.** 62. 1897. J. Faidiga, Das Wetter **15.** 160—165. 189—192. 284—286. 1897; **16.** 45—48. 92—95. 116—120. 1898. R. Assmann, ibid. **15.** 193—204. 1898. Th. Arendt, ibid. **15.** 2—10. 37—41. 49—65. 1898. F. Pockels, Met. Ztschr. **15.** 41—46. 1898; Naturw. Rundschau **13.** 184—185. 1898. E. Bosshard, Mitt. d. naturw. Ges. in Winterthur 1897—98. Heft 1; 1899. p. 9—30. J. Elster und H. Geitel, Terr. Magn. and Atm. Electr. **4.** 15—32. 1899. J. Aitken, Nature **61.** 514 bis 515. 1900; **62.** 366—368. 1900. C. T. R. Wilson, ibid. **62.** 149—151. 1900. R. Börnstein, Met. Ztschr. **17.** 377—378. 1900; Himmel und Erde **12.** 42—43. 1900. M. Töpler, Habilitationsschrift. Dresden 1900. 103 S.; Ann. d. Phys. (4) **2.** 623. 1900; Met. Ztschr. **17.** 543—552. 1900. F. Pockels, Met. Ztschr. **18.** 40—41. 1901; Phys. Ztschr. **3.** 1—2. 22 bis 23. 1901. M. Töpler, Met. Ztschr. **18.** 481—486. 1901. A. Schmauss, Ann. d. Phys. (4) **9.** 224. 1902. V. Conrad, Wien. Ber. **111.** (2a) 341—344. 1902. H. Mache, Phys. Ztschr. **4.** 587—588. 1902. H. Gerdien, Münch. Ber. **33.** 367—379. 1903; Phys. Ztschr. **4.** 837 bis 842. 1903; Jahrb. d. Radiakt. u. Elektronik **1.** 24—39. 1904.

sind jedoch meistens bedeutend geringer, zeitweise scheint merklich unelektrischer Regen vorkommen zu können.

Die Niederschläge vom Böentypus zeichnen sich durch erheblich schnellere und stärkere Schwankungen des Potentialgefälles aus; nicht selten werden bei Böen, namentlich kurz vor dem Falle großer Tropfen oder Graupel- und Hagelkörner Feldstärken von 4000—6000 Volt/m erreicht, die oft innerhalb weniger Sekunden das Vorzeichen wechseln. Häufig wird beim Heranziehen der Böenfront starkes positives Gefälle beobachtet. Die Niederschlagselektrizität zeigt einen ähnlich wechselvollen Verlauf wie das Potentialgefälle; die Größenordnung der Stromdichte ist bei Böen etwa 10^{-13} Amp./cm^2. Die Schwankungen der Niederschlagselektrizität laufen im allgemeinen durchaus nicht denjenigen des Potentialgefälles parallel; auch bei den Niederschlägen vom Böentypus überwiegt im allgemeinen die zur Erde geforderte negative Ladung die positive.

Zwischen den Niederschlägen vom Böentypus und den bei Gewittern auftretenden elektrischen Erscheinungen läßt sich keine scharfe Grenze ziehen; auch bei Böen erfolgen zweifellos, wenn auch seltener als bei Gewittern, disruptive Entladungen — die Gewitter unterscheiden sich in elektrischer Beziehung nur durch die größere Intensität und den noch schnelleren Wechsel aller Phänomene von den Böen. So treten bei Gewittern nicht selten Potentialgefälle von 10000 Volt/m auf, deren weiterer Anstieg wohl nur durch die Unzulänglichkeit der Kollektoren der Messung entgeht; die Stromdichte der von den Niederschlägen mitgeführten Ladungen übersteigt oft, besonders für kurze Zeit 10^{-12} Amp./cm^2. Die negative Niederschlagselektrizität überwiegt zwar nicht bei jedem einzelnen Gewitter die positive, die Mehrzahl der Gewitter aber fügt sich der für Niederschläge vom Böen- und Landregentypus geltenden Regel.

Auch die Leitfähigkeit der Luft unterliegt während des Falles von Niederschlägen und besonders bei Gewittern großen Schwankungen; infolge der gewaltigen und zum größten Teil inhomogenen Felder kommt starke und wechselnde Unipolarität der Leitung zustande. So konnten von H. MACHE bei Gewittern innerhalb eines geerdeten Drahtkäfigs mittels eines Kollektors große und schnell wechselnde räumliche Ladungen nachgewiesen werden.

Aus dem großen vorhandenen Beobachtungsmaterial, das sich auf die Blitzentladungen bezieht, können hier nur die für den Elektrizitätsaustausch wichtigsten und quantitativ wenigstens schätzungsweise zugänglichen Tatsachen aufgeführt werden.

Die zwischen Wolken und von einer Wolke zur Erde übergehenden, reich verästelten Funken- (oder Linien-) Blitze erreichen selten mehr als 2—3 km Länge; sie zeigen nach KUNDT die Linienspektren von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Nach ELSTER und GEITEL ist die Farbe des Blitzes rötlich, wenn die Erde Anode und die Wolke Kathode ist, bläulich, wenn das entgegengesetzte der Fall ist. Oszillierende Entladungen sind wahrscheinlich äußerst selten; dagegen ist durch Blitzphotographien mit ruhender und bewegter Kamera erwiesen, daß der gleiche Entladungsweg in sehr kurzen Zeitintervallen — oft vom Winde inzwischen seitlich verschoben — mehrfach durchschlagen wird.

Als besonders merkwürdig werden von einigen Beobachtern Blitze aufgeführt, die von dem oberen Teile der Gewitterwolken nach dem heiteren Himmel hin ausstrahlen (über die Erklärung vgl. unten p. 723).

Flächenblitze — nicht zu verwechseln mit dem Aufleuchten einer Wolke im durchfallenden oder auffallenden Lichte eines Funkenblitzes — zeigen das Bandenspektrum des Stickstoffes; sie sind offenbar schwächere Glimmentladungen, die den Elektrizitätsausgleich innerhalb der Wolken zwischen Bereichen vermitteln, deren Kondensationsprodukte eine hinreichende Potentialdifferenz erlangt haben. Bei Gewittern treten Flächenblitze häufig gleichzeitig mit starken Funkenblitzen oder kurze Zeit nach diesen auf. Das Vorkommen der Flächenblitze ist nicht

an die typischen Gewitterwolken — Cumulo-Nimbi — gebunden, sie sind vielmehr schon als schwaches Aufleuchten bei Stratuswolken und seltener bei allen anderen Wolkenformen beobachtet worden.

Auf die selten vorkommende Entladungsform der Perlschnurblitze und die noch weit seltener beobachtete der Kugelblitze mag lediglich der Vollständigkeit wegen verwiesen werden.

Eine häufige Begleiterscheinung der Gewitter, die aber ähnlich wie der Flächenblitz nicht an diese gebunden ist, bildet das Elmsfeuer; es ist der bei hinreichend großem Potentialabfall an hervorragenden Punkten des Geländes einsetzende positive (große, fächerartige Ausströmung) oder negative (kleines Lichtbündel) Spitzenstrom. Das Elmsfeuer tritt besonders häufig bei Niederschlägen auf Bergspitzen auf und die Beobachtung seiner Form kann zur Bestimmung des Vorzeichens des Potentialgefälles benutzt werden. Im Flachlande beobachtet man das Elmsfeuer außer bei Gewittern besonders an Wintertagen mit niedriger Bewölkung.

Über die Spannungsdifferenzen, die bei Blitzen zum Ausgleich kommen, sind nur sehr unsichere Schätzungen möglich, für die Größenordnung dürften etwa 10^9 Volt zutreffend sein.

Die bei Blitzentladungen der Erde zufließenden Maximalstromstärken lassen sich nach einem von F. POCKELS erprobten Verfahren schätzen; legt man in gemessenem Abstande von Blitzableitern Stäbchen aus Basalt nieder, so läßt sich aus dem Moment der permanenten Magnetisierung, das die Stäbchen nach einer durch den Blitzableiter geflossenen Entladung zeigen, die Maximalstromstärke derselben bestimmen; das Verfahren kann, sobald die Blitzspur erkennbar ist, auch im offenen Gelände unter Benutzung von Gesteinstrümmern angewendet werden. Die Größenordnung ergibt sich zu etwa 10^4 Ampère. Als die überwiegende Stromrichtung bei Blitzen zwischen Wolke und Erde hat sich aus Magnetisierungswirkungen die Richtung Erde—Wolke ergeben; allerdings ist die Methode von der Verästelung der Blitze beeinflußt und dürfte daher keine Sicherheit bieten.

Die Schätzungen der Dauer der Entladung und der gesamten entladenen Elektrizitätsmenge sind noch sehr unsicher; erstere erreicht besonders bei Flächenblitzen wenige Sekunden, letztere ist auf etwa 100 Coulomb geschätzt worden.

Auch aus den Schmelzwirkungen und mechanischen Zerstörungswirkungen der Blitze kann man auf eine recht bedeutende Größe der umgesetzten elektrischen Energie schließen. Auf die meteorologische Blitz- und Gewitterstatistik, deren jüngstes Hilfsmittel der Gewitterregistrator (Luftdraht, verbunden mit einem registrierenden Detektor) ist, sowie auf die Blitzschadenstatistik und die Blitzschutzvorrichtungen kann hier nicht eingegangen werden.

Es hat nie an Hypothesen gefehlt, welche die elektrischen Vorgänge bei der Niederschlags- und besonders bei der Gewitterbildung erklären sollten; allen älteren Erklärungsversuchen ist zugute zu halten, daß sie zu einer Zeit vorgenommen wurden, da die Möglichkeit quantitativer Nachprüfung ausgeschlossen war, jetzt haben alle diese Hypothesen ihre Bedeutung eingebüßt zugunsten der Ionenhypothese, die in befriedigender Weise auch die Grundlage zur Erklärung der Niederschlags- und Gewitterelektrizität bildet, weil sie nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ — soweit überhaupt bei derartig turbulenten Vorgängen von quantitativer Nachprüfung die Rede sein kann — die Erfahrungstatsachen beherrscht.

Es wurde schon die Erklärung der großen Ladungsdichten an den Grenzen von Schichtwolken erörtert, die von der Ionenhypothese (vgl. § 4 und § 14) gegeben wird; zweifellos wird ein Teil der beobachteten Niederschlagselektrizität, insbesondere die bei Niederschlägen vom Landregentypus auftretenden schwächeren

Ladungen durch Ionenadsorption an den ursprünglich an staubartigen Kondensationskernen niedergeschlagenen Tröpfchen erklärt. Daß bei den Niederschlägen dieses Typus im allgemeinen mehr negative als positive Ladungen zur Erde befördert werden, erklärt sich vielleicht aus einem Experiment von A. Schmauss, welcher fand, daß Tropfen, die durch ionisierte Luft fallen, negative Ladung annehmen; die Ursache dieser Erscheinung ist die größere Diffusionsgeschwindigkeit der negativen Ionen, welche sie befähigt, solange das durch die Adsorption entstehende kompensierende Feld hinreichend klein oder durch besondere Umstände unwirksam gemacht ist, schneller gegen die Oberfläche von Leitern sich zu bewegen als die positiven Ionen. Für das gerade herrschende Vorzeichen der Niederschlagsladung wird im wesentlichen die Herkunft der Kondensationsprodukte aus dem oberen oder unteren Teile der ursprünglich vorhandenen Schichtwolke maßgebend sein; daß der Verlauf der Niederschlagselektrizität schon bei Niederschlägen vom Landregentypus ein so äußerst wechselvoller ist, wird verständlich, wenn man die weitgehende Durchmischung von positiven und negativen räumlichen Ladungen, die z. B. in einer Strato-Cumulus-Schicht durch direkte Messungen im Ballon festgestellt werden konnte (vgl. § 5), und die in längere Zeit bestehenden Schichtwolken die Regel sein dürfte, berücksichtigt.

Die Erklärung der Niederschlagsladung durch Ionenadsorption, die für die weniger turbulenten Niederschlagsfälle vermutlich eine völlig ausreichende ist, kann für die bei Böen und Gewittern auftretenden Phänomene, die von ganz anderer Größenordnung sind, wohl nur von untergeordneter Bedeutung sein. Hier beruht die sehr vollständige Trennung der in der Luft für gewöhnlich nebeneinander vorhandenen positiven und negativen Ionenladungen sehr wahrscheinlich auf einer Eigenschaft der Ionen, die auf J. J. Thomsons Anregung von C. T. R. Wilson eingehend untersucht wurde und in der Fähigkeit der negativen Ionen besteht, dem Wasserdampf schon bei geringerer Übersättigung als Kondensationskerne zu dienen als die positiven Ionen. Wilson fand (vgl. Artikel „Elektrizität in Gasen“ § 170), daß in ionisierter, mit Wasserdampf gesättigter Luft, die von staubförmigen Kondensationskernen befreit war, bei einer plötzlichen Expansion auf das 1,25fache Volumen — entsprechend einer vierfachen Übersättigung — Kondensation an den negativen Ionen und erst bei einer Expansion auf das 1,38fache Volumen — entsprechend einer sechsfachen Übersättigung — auch an den positiven Ionen Kondensation eintrat.

Die Voraussetzungen, welche erfüllt sein müssen, damit in der Atmosphäre Kondensation des Wasserdampfes an Ionen stattfinden kann, sind also: Beseitigung der staubförmigen Kondensationskerne, Vorhandensein von Ionen und die Möglichkeit von vier- bis sechsfacher Übersättigung. Die Bedingung der hinreichenden Ionisation ist, wie oben gezeigt (vgl. § 10) wurde, in den für die Kondensation des Wasserdampfes in Betracht kommenden Schichten der Atmosphäre immer erfüllt — in Höhen von 3000 m und darüber hat man mit etwa $8 \cdot 10^9$ Ionen jedes Vorzeichens im Kubikmeter zu rechnen — die anderen Bedingungen sind, wie die Meteorologie zeigt, bei Niederschlägen vom Landregentypus nicht erfüllt, wohl aber bei den intensiven, lokalen, aufsteigenden Luftströmen, die zur Bildung der sommerlichen Gewitter-Cumuli, der Böen und Wirbelgewitter führen. Der Mangel an staubartigen Kondensationskernen tritt in den gewaltigen aufsteigenden Luftströmen der Cumulo-Nimbi teils durch Ausfällen derselben bei einer ersten Kondensation nach erreichter Sättigung ein, teils ist er bedingt durch das Vordringen des aufsteigenden Luftstromes in große Höhen mit sehr geringem Staubgehalt oder in Luftschichten, die durch eine darunterliegende Stabilitätschicht mit verschwindender vertikaler oder absteigender Luftbewegung vor Staubzufuhr aus den unteren Schichten geschützt waren. Bei Wirbelgewittern, die am häufigsten auf dem Meere stattfinden, ist schon in den

unteren Schichten verhältnismäßig staubarme Luft vorhanden; der gleiche geringe Staubgehalt in den unteren Schichten wird an böigen Tagen beobachtet — begleitet von einem, infolge Verminderung der Adsorptionskerne und Zunahme der Ionisierungsstärke bei sinkendem Luftdruck (vgl. oben § 9) großen Ionengehalt.

Tritt nun die vierfache Übersättigung ein, so werden an den negativen Ionen Tröpfchen gebildet, die mit zunehmender Größe wachsende Fallgeschwindigkeit gegen den aufsteigenden Luftstrom gewinnen, während die positiven Ionen von demselben weitergehoben werden. Bei dem Prozeß der Trennung der beiden Ionenarten entstehen sofort große elektrische Feldstärken, welche die Wiedervereinigung zu erzwingen streben; ist jedoch die relative Fallgeschwindigkeit der zuerst kondensierten negativ geladenen Produkte gegen den Luftstrom hinreichend größer geworden, als die Geschwindigkeit der positiven Ionen im entstandenen elektrischen Felde, so vollzieht sich die Trennung der Ladungen, wobei die Energie zur Überwindung der elektrischen Kräfte wie eine oberflächliche Schätzung lehrt, in hinreichendem Betrage von der Gravitationsenergie und der Energie des aufsteigenden Luftstromes geliefert wird. Bei dem Trennungsprozeß können offenbar die Feldstärken so groß werden, daß sofort Entladungen erfolgen; es kommen dann Blitze zur Beobachtung (vgl. oben p. 720), die aus dem oberen Teile der Gewitterwolke „nach dem heiteren Himmel" — d. h. nach den vom Luftstrome fortgeführten positiven Ionenladungen überschlagen. Ersichtlich wird die vollständigste Trennung der Ionenladungen dann erreicht werden, wenn die aufsteigende Luftbewegung zur Erzeugung der sechsfachen Übersättigung hinreicht; dann werden auch die positiven Ionen durch die entstehenden Kondensationsprodukte der Wirkung des elektrischen Feldes entzogen, sie fallen zunächst noch erheblich langsamer gegen den Luftstrom als die schon früher gebildeten und daher schon schwereren und schneller fallenden negativ geladenen Kondensationsprodukte und müssen sich in kurzer Zeit von diesen trennen.

Auf die große Zahl von Modifikationen, deren der beschriebene Vorgang infolge von horizontalen Komponenten der Luftbewegung, Wiederverdampfung der Kondensationsprodukte und anderem mehr unterworfen sein dürfte, kann hier nicht eingegangen werden.

Beachtenswert ist der Umstand, daß bei denjenigen Gewittern, bei denen die sechsfache Übersättigung nicht oder nur in geringem Umfange erreicht wurde, ein Überschuß an negativer, zur Erde geförderter Niederschlagsladung zu erwarten ist.

Die Schätzung der mit einer gegebenen Niederschlagsmenge zur Erde geförderten Niederschlagsladung aus dem vor der Kondensation vorhandenen Ionengehalt und dem im gleichen Raume entstehenden Tropfengewicht ergibt in einigen bisher untersuchten Fällen der Größenordnung nach die wirklich beobachteten Niederschlagsladungen.

V. Conrad hat auf Grund der Elster-Geitelschen Angaben über die mit einer gegebenen Niederschlagsmenge im Mittel zur Erde beförderten Ladungen das Potentialgefälle geschätzt, das von diesen erfüllte Wolkenkörper von mittleren Dimensionen an der Erdoberfläche erzeugen würden und hat Werte gefunden, die von der Größenordnung der bei Niederschlägen beobachteten Potentialgefälle sind.

§ 15. **Das Polarlicht.**[1] Die Gesamtheit der Erscheinungen, welche man als Polarlicht bezeichnet, zerfällt in solche, die ihren Sitz in sehr großen Höhen

[1] H. Fritz, Ztschr. f. wiss. Geogr. 1882. p. 208—210. 237—240. H. Hildebrandsson, Observations faites au Cap Thordsen, Spitzberg, par l'expédition Suédoise **2.** (1) 14—19. 1882 bis 1883. H. Fritz, Ztschr. f. Met. **17.** 320—323. 1882. S. Tromholt, Om Nordlysets Perioder, Veröffentl. d. Dän. Met. Inst. 1882; Ausland 1882. p. 237—238. H. Fritz, Ztschr. f. Met. **17.** 417—421. 1882. A. E. Nordenskjöld, The scientific work of the Vega-Expedition **1.** 401—452. 1882. Th. W. Backhouse, Nature **28.** 209—212. 1883. H. Ekama, Ztschr. f. Met. **19.** 482—486. 1884; Observations of the Intern. Polar-Expeditions 1882—83.

der Atmosphäre — bis zu etwa 1000 km — haben, und solche, die den unteren Schichten der Atmosphäre angehören. Auf der nördlichen wie auf der südlichen Halbkugel gibt es eine ringförmige, exzentrisch zu den Polen gelegene Zone größter Polarlichthäufigkeit; auf der nördlichen Halbkugel, für welche das Beobachtungsmaterial ein reicheres ist als für die südliche, werden nördlich der „Isochasme" größter Häufigkeit die meisten Polarlichter am Südhimmel, südlich von ihr die meisten am Nordhimmel beobachtet. Es kommen sowohl lokale Polarlichterscheinungen (in den Gegenden größter Häufigkeit) als auch allgemeine vor; zu letzteren gehören stets die seltenen auch in niedrigeren Breiten deutlich sichtbaren Polarlichter.

Unter den Erscheinungsformen des Polarlichtes in höheren Breiten unterscheidet man: den Bogen, einen nach unten gewölbten leuchtenden Streifen, der zwei im allgemeinen symmetrisch zum magnetischen Meridian gelegene Punkte des Horizonts miteinander verbindet, unten durch ein dunkles Segment begrenzt wird und zuweilen fächerförmig feine Lichtfäden nach oben aussendet, die Strahlen, welche weiß, violett oder rot gefärbt mit großer Geschwindigkeit aus dem Bogen aufschießen und längs desselben sich verschieben, die Bänder, die zuweilen aus dem Bogen durch radiale Gliederung entstehen und äußerst wechselnde, spiralige und ringförmige Gestalt annehmen können, die Draperien, die gleichsam aus einem dünnen, faltigen, leuchtenden Vorhang zu bestehen scheinen, die Polarlichtkrone, gebildet von mehreren im magnetischen Zenit zusammenlaufenden Bändern und Strahlen, den Polarlichtdunst, eine allgemeine Helligkeit, die während des Bestehens der anderen Phänomene die von ihnen

---

Fort Rae 4°. 326 S. London 1886; Die österreichische Polarforschung 1882—83 (Jan Mayen). 4°. 1—232. 1886. NEUMAYER u. BÖRGEN, Internat. Polarforschung 1882—83; Beobachtungsergebnisse d. deutschen Stationen. Berlin 1886. 2 Bde. H. HILDEBRANDSSON, Nature **38.** 84 bis 85. 1888. P. ANDRIES, Naturf. **21.** 129—132. 1888. A. PAULSEN, Bull. Acad. Roy. Dan. 1889; Aurores boréales observées à Goodthaab 1882—83, Expedition danoise. Publ. par l'Institut Mét. de Danm. 1, Copenhague 1891; Naturw. Rundschau **6.** Nr. 34. 1891; Met. Ztschr. **10.** 121—130. 1893; **11.** 450—462. 1894. A. ANGOT, Les aurores polaires. 8°. 315 S. Paris 1895. A. PAULSEN, Overs. Danske Vid. Selsk. Forh. 1895. Nr. 2. 279—302; Naturw. Rundschau **10.** 120—122; Met. Ztschr. **12.** 161—169. 1895. W. BOLLER, Ztschr. f. phys. Erdk. **3.** 56—130. 1896. S. LEMSTRÖM, Rep. Brit. Assoc. Bristol 1898. p. 755—756. N. EKHOLM u. SV. ARRHENIUS, Svensk. Vet. Handl. **31.** (2) 1—77. 1898. E. C. PICKERING, Astron. Nachr. **146.** 175. 1898. J. MAURER, Met. Ztschr. **16.** 257—260. 1898. A. SCHUSTER, Nature **58.** 151. 1898. N. EKHOLM u. SV. ARRHENIUS, K. Sv. Vet. Ak. Handl. **31.** (3) 1 bis 45. 1898. H. CLAYTON, SILL. Journ. **5.** 81—87. 1898. TH. ARENDT, Das Wetter **15.** 241—246. 265—274. 1898; **16.** 20—22. 1899. REIMANN, Met. Ztschr. **16.** 230—232. 1899. N. EKHOLM u. SV. ARRHENIUS, K. Sv. Vet. Ak. Handl. **31.** Nr. 2. 80 S.; Met. Ztschr. **16.** 360—380. 1899; K. Sv. Vet. Ak. Handl. **31.** Nr. 3. 45 S.; Met. Ztschr. **16.** 383—384. 1899. A. v. SCHRÖTTER, Ann. d. Hydrogr. **27.** 617. 1899. O. BASCHIN, Met. Ztschr. **17.** 278—280. 1900. J. SYKORA, Astr. Nachr. **153.** 19; Naturw. Rundschau **15.** 387. 1900. F. NEESEN, Verh. d. dtsch. phys. Ges. 1900. p. 219—223. E. KINGS, Ciel et Terre **20.** 118—119. 1900. H. ARCTOWSKI, ibid. **21.** 127—131. 1900; **22.** 79—91. 113—123. 1901; C. R. **132.** 651—653. 1901. SV. ARRHENIUS, Phys. Ztschr. **2.** 81—87. 97—105. 1901; Astrophys. Journ. **13.** 344—347. 1901. K. BIRKELAND, Expedition norvégienne de 1899—1900 pour l'étude des aurores boréales 8°. 80 S. 12 Taf. Christiania 1901; Met. Ztschr. **18.** 431. 1901. A. PAULSEN, K. Danske Vidensk. Selsk. Förh. Nr. 16. 1900; Met. Ztschr. **18.** 414 bis 415. 1901; Ciel et Terre **22.** 402—404. 1901. H. STASSANO, Ann. Chim. Phys. (7) **26.** 40—57. 1902. C. NORDMANN, C. R. **134.** 750—752. 1902. S. TROMHOLT, Katalog der in Norwegen bis Juni 1878 beobachteten Nordlichter, herausg. von J. FR. SCHRÖTTER, Christiania F. Dyhmad 4°. XXIII u. 422 S. 1902; Met. Ztschr. **19.** 438—439. 1902. E. WIECHERT, Phys. Ztschr. **3.** 365—366; Met. Ztschr. **19.** 315—316. 1902. C. RUNGE, Astrophys. Journ. **18.** 381—382. 1903. A. NIPPOLDT, Erdmagnetismus, Erdstrom und Polarlicht, Sammlung Göschen, 1903. E. C. C. BALY, Phys. Ztschr. **4.** 799. 1903. C. NORDMANN, C. R. **136.** 1430—1432. 1903. U. CAGNI, Osserv. scient. Spedizioni polare di L. Amadeo di Savoia, Duce degli Abruzzi, Mailand, U. Hoepli, 1903. p. 195—207. H. ARCTOWSKI, Resultats du Voyage du S. J. Belgica en 1897—99. Antwerpen 1902. 4°. 64 S. E. E. BARNARD, Astrophys. Journ. **16.** 135—144. 1902; Met. Ztschr. **20.** 87—88. 1903 J. WESTMANN, Missions scient. pour la Mesure d'un arc de Méridien au Spitzberg, Aurores boréales **2.** 4°. 114 S. Stockholm 1904.

nicht bedeckten Teile des Himmels erfüllt und noch eine Zeitlang nach Erlöschen derselben an ihrer Stelle zurückbleibt. In unseren Breiten sind im allgemeinen nur die Bögen mit Fäden und Strahlen und der Polarlichtdunst beobachtbar; letzterer scheint ein ziemlich häufiges Phänomen zu sein (vgl. unten p. 725). In hohen Breiten kommen Polarlichterscheinungen selbst in den untersten Luftschichten zur Beobachtung; so werden Ausstrahlungen von Bergspitzen und das Ansetzen von Bändern an solchen beschrieben. Ein bemerkenswerter Zusammenhang scheint zwischen Polarlichtphänomenen und hohen Cirruswolken zu bestehen: diese erscheinen häufig nach Erlöschen des Polarlichtes an dessen Stelle und zeigen dann eine auffällige Ähnlichkeit mit der Gestalt des verschwundenen Phänomens.

Die Häufigkeit der Polarlichter zeigt eine tägliche, eine jährliche, eine etwa elfjährige und die Mondperiode. Besonderes Interesse verdient die etwa elfjährige Periode; die Maxima der Polarlichthäufigkeit fallen hier mit den Maximis der Sonnenflecken zusammen.

Das Polarlicht ist nicht polarisiert, seine Helligkeit ist selbst in hohen Breiten so gering, daß es Brendel und Baschin nur unter Anwendung besonders sensibilisierter Platten und eines äußerst lichtstarken Objektivs gelang, bei einige Sekunden dauernder Belichtung, photographische Aufnahmen von sehr hellen Draperien zu erhalten. Das Spektrum des Polarlichtes wurde zuerst von Angström beobachtet; A. Paulsen konnte es als erster photographieren. Es wird als Linienspektrum beschrieben, dessen Linien teils mit denjenigen des Kathodenlichtes in Stickstoff, teils mit Linien der atmosphärischen Edelgase zusammenzufallen scheinen; besonders charakteristisch ist die sogenannte „Polarlichtlinie" (etwa 557 $\mu\mu$) im Gelbgrünen. Bei der geringen Intensität der beobachteten „Linien" ist es nicht ausgeschlossen, daß sie bei genauerer Untersuchung als die lichtstarken Kanten von Banden erkannt werden. E. Wiechert konnte die gelbgrüne Linie mittels eines besonders lichstarken Spektrometers fast regelmäßig am schwach erhellten, mondlosen Nachthimmel in Göttingen beobachten; vermutlich ist diese polarlichtartige Erscheinung auch noch in niedrigeren Breiten nachweisbar.

Ein deutlicher Zusammenhang der luftelektrischen Elemente am Boden mit den Polarlichterscheinungen läßt sich aus dem bisher gesammelten Material nicht mit Sicherheit entnehmen. Dagegen ist der Zusammenhang der Polarlichtphänomene mit den erdmagnetischen Elementen ein äußerst auffallender und deutet ebenso wie das Verhalten der Erdströme auf starke Vertikal- und Horizontalströme in der Atmosphäre hin. Über die Höhen, in welchen diese Ströme verlaufen, lassen sich zurzeit noch keine zuverlässigen Angaben machen; auch die für den Elektrizitätshaushalt der Erde äußerst wichtige Frage nach Art und Größe der Ladungen, die vielleicht bei Polarlichtern der Erde zugeführt werden, wird erst auf Grund weiterer systematischer Beobachtungen beantwortet werden können.

Lemström hat versucht, die Polarlichterscheinungen der unteren Schichten in arktischen Breiten künstlich zu erzeugen; von H. Ebert und Kr. Birkeland rühren Laboratoriumsversuche her, bei welchen durch Kathodenstrahlen im Magnetfelde die wesentlichsten Erscheinungsformen des Polarlichtes nachgeahmt werden.

Auf die große Zahl der älteren Hypothesen, welche zur Erklärung der Polarlichterscheinungen aufgestellt worden sind, kann hier nicht eingegangen werden; sie sind abgelöst worden durch die Hypothese von Paulsen-Birkeland. Der Kern derselben ist die Annahme von Kathodenstrahlen, welche die Lichterscheinungen wie auch die eigenartigen Formen des Polarlichtes im allgemeinen gut erklären. Die Kathodenstrahlen werden im allgemeinen in Schraubenlinien die Kraftlinien des erdmagnetischen Feldes umlaufen und im besonderen ihnen parallel verlaufen müssen; die schnellen Änderungen der Lichterscheinungen werden verständlich bei Berücksichtigung der schnellen Änderungen des erdmagnetischen

Feldes, die ihrerseits wesentlich durch das Auftreten von Strömen in der Atmosphäre hervorgerufen werden. Das Spektrum des Polarlichtes ist nach dieser Hypothese nichts anderes als das Spektrum der negativen Glimmschicht in den atmosphärischen Gasen — allerdings wäre danach ein Bandenspektrum zu erwarten. Auch die eigentümliche Wolkenbildung, die im Anschluß an Polarlichter beobachtet ist, scheint sich aus der Erzeugung von Kondensationskernen durch die Kathodenstrahlen zwanglos zu ergeben.

Ob die Kathodenstrahlen, was nach dem auffälligen Zusammenhang zwischen der Polarlichthäufigkeit und der Sonnentätigkeit nicht unwahrscheinlich ist, unmittelbar von der Sonne ausgehen, oder mittelbar durch die Sonnenstrahlung (ARRHENIUS) in der Erdatmosphäre erzeugt werden, läßt sich auf Grund des Beobachtungsmaterials nicht entscheiden. Immerhin ist die große Bedeutung dieser Frage, durch die eine unmittelbare solare Beeinflussung des elektrischen Zustandes unserer Atmosphäre nahegelegt wird, nicht zu verkennen.

Neben der primären Erregung der Polarlichterscheinungen durch Kathodenstrahlen kommen, besonders für die Erklärung der Phänomene der unteren Schichten, vielleicht noch sekundäre Vorgänge wie fluoreszenzartiges Nachleuchten und Spitzenstrom in Betracht.

§ 16. **Hypothesen zum Elektrizitätshaushalt der Atmosphäre.**[1] Unter den Hypothesen, die sich mit der Natur des elektrischen Feldes der Atmosphäre beschäftigen, sind zwei Klassen zu unterscheiden: die erste setzt die Existenz des Feldes voraus und beschränkt sich darauf, die Abhängigkeit desselben von den meteorologischen Elementen, seine tägliche und jährliche Periode zu erklären, die zweite versucht neben dieser Aufgabe den Ursprung bezw. die Unterhaltung des Feldes bezw. des Vertikalstromes in der Atmosphäre aufzuhellen. Die Mehrzahl der älteren Hypothesen, deren wichtigste in § 1 genannt worden sind, gehört der ersten Klasse an; es ist wohl jede der bisher bekannten Wechselwirkungen elektrisch-chemischer, elektrisch-thermischer, elektromagnetischer u. s. w. Natur zur Aufstellung einer Hypothese der atmosphärischen Elektrizität erprobt worden; und so resultatlos diese Versuche im allgemeinen geblieben sind, so legen sie doch Zeugnis davon ab, einen wie großen Reiz gerade das Grundproblem der atmosphärischen Elektrizität auf die Forscher vergangener Jahrzehnte ausgeübt hat. Daß dieses Interesse auch heute nicht erloschen ist, sondern

[1] L. SOHNCKE, Der Ursprung der Gewitterelektrizität und der gewöhnlichen Elektrizität der Atmosphäre. Jena 1885. 74 S. F. EXNER, Wien. Ber. **93.** (2a) 222—285. 1886. W. LINSS, Met. Ztschr. **4.** 345—362. 1887. L. SOHNCKE, Münch. Ber. 1888. p. 21; WIED. Ann. **34.** 925—943. 1888. J. KOLLERT, Elektrot. Ztschr. **10.** 419—422. 437—442. 1889. W. TRABERT, Wien. Ber. **103.** (2a) 1—38. 1894. V. DVOŘAK, Ztschr. f. phys. u. chem. Unt. **7.** 166—176. 1894. K. A. HOLMGREEN, Acta Univ. Lundensis **31.** (2) 1—51. 1895. G. SCHWALBE, WIED. Ann. **58.** 500—513. 1896. A. SCHUSTER, Nature **53.** 207—212; Met. Ztschr. **13.** 215—229. 1896. TH. ARENDT, Das Wetter **13.** 241—253. 1896. C. ABBE, Monthly Weather Review, Juni 1898; Nature **59.** 452—453. 1898. M. BRILLOUIN, Ciel et Terre **18.** 359—363. 1898; Met. Ztschr. **15.** 38—39. 1898. H. PELLAT, Nature **59.** 311. 1898. J. ELSTER u. H. GEITEL, Terr. Magn. and Atm. Electr. **4.** 223—234. 1899. W. TRABERT, Journ. d. Phys. **8.** (3) 253. 1899; Met. Ztschr. **16.** 377—380. 1899. G. SCHWALBE, Ann. d. Phys. (4) **1.** 294—298. 1900; Naturw. Rundschau **15.** 192. 1900. M. BRILLOUIN, Journ. d. Phys. **9.** 91. 1900; Met. Ztschr. **17.** 465—467. 1900. H. GEITEL, Verh. d. Ges. d. Naturf. u. Ärzte 1901. H. EBERT, Arch. d. Genève **12.** 97—117. 1901; Met. Ztschr. **18.** 289—299. 337—352. 1901; Beitr. z. Geophys. **5.** 361—388. 1902. E. RIECKE, Gött. Nachr. 1903. p. 83—86. C. T. R. WILSON, Nature **68.** 103—104. 1903. G. C. SIMPSON, Phil. Mag. (6) **6.** 589—598. 1903. E. RIECKE, Denkschr. d. Komm. f. luftelektr. Forsch. zu München 1903; Münch. Ber. **33.** 257—291. 1903. H. EBERT, Soc. helv. des Sciences nat. 85. Session 1902. 14 S. Monthly Weather Rev. **31.** 229—232. 1903; Naturw. Rundschau **18.** 417—419. 1903. G. C. SIMPSON, Nature **69.** 270. 1904. H. EBERT, Phys. Ztschr. **5.** 135—140 1904; Met. Ztschr. **21.** 201—213. 1904. H. RUDOLPH, Met. Ztschr. **21.** 213—218. 1904. G. C. SIMPSON, Phys. Ztschr. **5.** 325—326. 1904. H. EBERT, ibid. **5.** 499—502. 1904. G. C. SIMPSON, ibid. **5.** 734—736. 1904. J. ELSTER u. H. GEITEL, Terr. Magn. and Atm. Electr. **9.** 49—61. 1904. H. GERDIEN, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **1.** 24—39. 1904.

vielleicht mehr als in früheren Zeiten sich regt, ist unverkennbar und wohl durch die allgemeine Belebung der Forschung durch die neueren Erfahrungen über die Elektrizitätsleitung in Gasen veranlaßt.

Auf die älteren Hypothesen kann hier nicht eingegangen werden; nur der EXNERschen Hypothese, deren große Bedeutung als leitende Arbeitshypothese schon hervorgehoben wurde (s. o. § 1), müssen einige Worte gewidmet werden, weil sich aus ihr die neueren Hypothesen entwickelt haben. F. EXNER nahm eine negative Erdladung an und erklärte die Schwankungen des atmosphärischen Potentialgefälles durch die Überführung negativer Elektrizität vom Erdboden in die Atmosphäre; der Elektrizitätstransport sollte durch die Moleküle des verdampfenden Wassers vermittelt werden. Es ist bemerkenswert, daß schon dieser Hypothese der Gedanke des Rücktransports der negativen Elektrizität aus der Atmosphäre zur Erde durch die Niederschläge nicht fremd war. Durch unanfechtbare Experimentaluntersuchungen wurde die Grundlage der Hypothese — die Fortführung von negativen Ladungen beim Verdampfen des Wassers — erschüttert; ihr Schicksal wurde besiegelt durch die Messungen des Potentialgefälles in höheren Schichten der Atmosphäre (s. o. § 1).

Von einem ähnlichen Grundgedanken wie die EXNERsche Hyppthese ging auch die ältere ELSTER-GEITELsche Hypothese aus; hier wurde ebenfalls eine Überführung negativer Ladung von der Erdoberfläche in die Luft zur Erklärung der Schwankungen des Potentialgefälles angenommen, nur sollte dieselbe nicht durch die Verdampfung des Wassers, sondern durch die zerstreuende Wirkung des Lichtes — insbesondere des ultravioletten Lichtes — zustande kommen. Wenn sich auch nicht bestreiten läßt, daß die aktinoelektrische Wirkung an gewissen Stellen der Erdoberfläche vielleicht einen merklichen Betrag erreicht (vgl. § 12), so ist doch ihre Bedeutung für den gesamten Elektrizitätsaustausch zwischen Atmosphäre und Erdboden zweifellos lange Zeit überschätzt worden — ungeachtet des Umstandes, daß der Grundgedanke dieser Hypothese den seither bekannt gewordenen Eigenschaften des Feldes der höheren Schichten der Atmosphäre gegenüber versagt.

Beide Hypothesen sind, wie man vom heutigen Standpunkt unserer Kenntnis der Luftelektrizität leicht übersieht, von dem verfehlten Bestreben geleitet, den Transport negativer Ladung von der Erde zur Atmosphäre zu erklären, während es gerade erforderlich ist, den umgekehrten Vorgang oder den Transport positiver Elektrizität von der Erde zur Atmosphäre zu begründen, da ja der erste Prozeß unter der Wirkung des normalen Feldes in der leitenden Atmosphäre ohnehin stattfindet und nur die Frage seiner dauernden Unterhaltung offen bleibt.

Von der klaren Erkenntnis dieser an eine brauchbare Hypothese der atmosphärischen Elektrizität zu stellenden Anforderung geleitet, haben J. ELSTER und H. GEITEL ihre zweite Hypothese, die kurz durch das Wort Adsorptionshypothese gekennzeichnet wird, aufgestellt. Ihre Grundlage ist die Ionenhypothese der Elektrizitätsleitung in Gasen; diese löst im allgemeinen in sehr befriedigender Weise die Aufgabe der Hypothesen erster Klasse, d. h. die Erklärung der Abhängigkeit des Potentialgefälles und der Leitfähigkeit von dem Zustande der Atmosphäre und ist in diesem Sinne auch zur Diskussion des Beobachtungsmaterials in der vorangehenden Darstellung benutzt worden. Es schien ein Leichtes, die Ionenhypothese auch zur Lösung des Fundamentalproblems der zweiten Klasse von Hypothesen brauchbar zu machen. ELSTER und GEITEL stützten ihren Erklärungsversuch auf die Eigenschaft der negativen Ionen, unter normalen Umständen eine größere Diffusionskonstante zu zeigen als die positiven; aus einem ionisierten Gase müssen nämlich danach gegen einen Leiter — einen Raum von verschwindender Ionenkonzentration — in gleichen Zeiten mehr negative Ionen als positive Ionen hindiffundieren und zwar so lange, bis durch die negative Ladung des Leiters im umgebenden Gase ein Feld

erzeugt wird, das nun für vermehrtes Zuströmen der positiven Ionen sorgt. E. RIECKE, welcher die Theorie dieses Adsorptionsprozesses entwickelt hat, konnte zeigen, daß dieses Feld so weit anwachsen muß, bis ein Gleichgewichtszustand erzeugt wird, in welchem keine Änderung der negativen Ladung des Leiters mehr stattfindet. Dieser Prozeß der Ionenadsorption mußte nach ELSTER und GEITEL an der Erdoberfläche ständig stattfinden und zwar mit besonderer Intensität an allen denjenigen Stellen der Erdoberfläche, welche durch Vegetation oder dergl. gegen das starke Feld der Atmosphäre abgeschirmt sind. So einleuchtend diese Überlegung scheint, so zweifelhaft mußte doch ihre Bedeutung für die atmosphärische Elektrizität bleiben, solange man über die quantitative Seite des Adsorptionsprozesses nicht zuverlässig unterrichtet war. Es ist G. C. SIMPSONs Verdienst, hier durch eine Experimentaluntersuchung aufgeklärt zu haben; er fand, daß isolierte Leiter weder in ruhender noch in bewegter Luft eine nachweisbare negative Ladung annehmen, sobald die Konfiguration des Ganzen die Ausbildung des die Diffusion der negativen Ionen kompensierenden Feldes möglich macht, daß man dagegen starke negative Ladungen beim Durchsaugen von ionisierter Luft durch elektrostatisch abgeschirmte Hohlräume von Leitern erhalten kann. Allerdings ist dieses nur für gegebene Dimensionen des Hohlraumes bei gewissen Luftgeschwindigkeiten der Fall; wird z. B. bei einem hinreichend langen Rohre die Luftgeschwindigkeit sehr klein, so werden nicht nur die negativen Ionen, sondern auch die langsamer diffundierenden positiven Ionen adsorbiert und man erhält auf dem Rohre keine merkliche Ladung. G. C. SIMPSON schloß aus seinen Versuchen, daß durch den bei der ELSTER-GEITELschen Adsorptionshypothese vorausgesetzten Vorgang, wenn er überhaupt für die Regenerierung der negativen Erdladung in Betracht kommt, jedenfalls nur ein kleiner Anteil von der im ganzen notwendigen negativen Ladung der Erde zurückgeliefert wird.

Von H. EBERT ist nun eine Modifikation der ELSTER-GEITELschen Adsorptionshypothese vorgeschlagen worden, die vielleicht geeignet ist, einen größeren Rücktransport negativer Ladung — oder was auf das gleiche herauskommt — einen Transport positiver Ionen von der Erde in die Atmosphäre zu erklären. H. EBERT weist darauf hin, daß bei sinkendem Luftdruck aus den Kapillarräumen des Erdbodens ionisierte Luft (vgl. § 11) hervordringt, daß infolgedessen an den Wänden der Kapillarkanäle Adsorption von Ionen stattfinden muß, wobei zu erwarten sei, daß mehr negative als positive Ionen an den Wänden adsorbiert werden und mehr positive als negative Ionen in die Luft gelangen; dort könnten sie dann durch die atmosphärische Zirkulation in diejenigen Höhen gelangen, in denen noch ein Überschuß positiver Ionenladungen nachgewiesen ist. H. EBERT hat durch eingehende Laboratoriumsversuche festzustellen versucht, ob die Größenordnung der bei dem Hindurchsaugen von ionisierter Luft durch poröse Wände auftretenden negativen Ladungen den für die Regenerierung der Erdladung notwendigen Betrag erreicht; natürlich ist die Herstellung der in der Natur vorkommenden Bedingungen im Laboratorium mit großen Schwierigkeiten verbunden und es können unmöglich alle für den Adsorptionsprozeß maßgebenden Faktoren im gleichen Betrage hergestellt werden, in welchem sie in der Natur auftreten. Daher erscheint es geboten, den Einwänden, welche G. C. SIMPSON gegen die quantitative Bedeutung der EBERTschen Hypothese erhoben hat, immerhin so lange Gewicht beizulegen, bis es völlig einwandfrei gelungen ist, nachzuweisen, daß der von EBERT in Betracht gezogene Prozeß quantitativ einen merklichen Anteil an der Regenerierung der negativen Erdladung hat. Nach einer von SIMPSON durchgeführten Schätzung ist nämlich die zur vollkommenen Regenerierung der Erdladung notwendige tägliche Luftdruckschwankung von einer in Wirklichkeit nicht erreichten Größe; auch ist zu berücksichtigen, daß die positiven Ionen nur im Konvektionsstrome in die

unteren Schichten der Atmosphäre gelangen können; wollte man also die gesamte Erdladung durch den Konvektionsstrom regenerieren lassen, so müßte derselbe im Mittel entgegengesetzt gleich dem Leitungsstrome sein. In Wirklichkeit dürfte nach der im § 13 ausgeführten Schätzung der Konvektionsstrom nur in seltenen Fällen etwa 3 $^0/_0$ des Leitungsstromes übersteigen. In welchem Betrage der von EBERT betrachtete Vorgang also an der Regenerierung der negativen Erdladung und der positiven Ladung der Atmosphäre beteiligt ist, darüber läßt sich heute umsoweniger ein abschließendes Urteil abgeben, als die Frage noch im Fluß ist und zweifellos wichtige zu ihrer Prüfung unternommene Arbeiten noch des Abschlusses harren.

Bereitet es somit noch erhebliche Schwierigkeiten, über das Gewicht zu entscheiden, das den bisher erörterten neueren Hypothesen in quantitativer Beziehung beizumessen ist, so befindet man sich bezüglich der schon mehrfach berührten Hypothese von der Regenerierung der Erd- und Atmosphärenladung durch die Kondensation des Wasserdampfes an den Ionen schon jetzt in der Lage, ihren Anteil an dem zu erklärenden Prozeß wenigstens der Größenordnung nach schätzen zu können. Nimmt man die mittlere Stromdichte des von Niederschlägen herrührenden Konvektionsstromes zu 10^{-14} Amp./cm^2 an, was nach den Registrierungen von H. GERDIEN (s. § 14) eher zu niedrig als zu hoch geschätzt sein dürfte, und setzt man den Bruchteil, um welchen die negativen Niederschlagsladungen im Mittel die positiven überwiegen, nur mit 10 $^0/_0$ an, so ergibt sich bei einer mittleren Niederschlagsdauer von 5 $^0/_0$ der Gesamtzeit eine mittlere Stromdichte des Konvektionsstromes von $0{,}5 \cdot 10^{-16}$ Amp./cm^2, während die Schätzung der Stromdichte des normalen Vertikalstromes (vgl. § 13) $2{,}4 \cdot 10^{-16}$ Amp./cm^2 ergeben hatte. Es zeigt sich also, daß schon bei Berücksichtigung der in mittleren Breiten gewonnenen Beobachtungsresultate der von den Niederschlägen vermittelte Konvektionsstrom entgegengesetzt gerichtet und von der gleichen Größenordnung wie der vertikale normale Leitungsstrom ist; nimmt man hinzu, daß in den Tropen die Niederschlagsladungen infolge des turbulenten Charakters der Niederschläge vermutlich einen höheren Überschuß an negativer Ladung der Erde zuführen, so wird man der Kondensationshypothese immerhin eine gewichtige Bedeutung für den Elektrizitätshaushalt der Atmosphäre zuerkennen müssen. Diese Hypothese scheint auch in befriedigender Weise über die Verteilung der positiven Ionenladungen in der Atmosphäre Auskunft zu geben; denn es findet die Trennung der Ladungen durch Kondensation an negativen Ionen bei am Boden mit Wasserdampf gesättigter Luft nach einer Expansion auf das 1,25 fache Volumen, also mindestens in etwa 1800 m Höhe über dem Boden statt. Die Energiequellen dieses Regenerierungsprozesses wurden schon in § 14 erörtert.

Es darf keineswegs behauptet werden, daß die Kondensationshypothese die einzige und hinreichende Hypothese der Regenerierung der Erd- und Atmosphärenladungen ist; vielmehr besteht die Wahrscheinlichkeit, daß eine ganze Reihe anderer bisher unbekannter Vorgänge an dieser mitwirken. Vermutlich werden hier weitere quantitative Erfahrungen über Polarlichterscheinungen, die trotz des großen auf diesem Gebiete gesammelten Materials noch sehr unzureichend sind, wichtige Aufschlüsse auch über den Elektrizitätshaushalt der höchsten Schichten unserer Atmosphäre geben.

Eine sichere Erkenntnis des Elektrizitätshaushaltes der unteren Schichten der Atmosphäre und der Erde wird erst erworben werden können durch Sammlung eines mittels einwandfreier Methoden gewonnenen Beobachtungsmaterials für den normalen Vertikalstrom und seine Störungen auf der ganzen zugänglichen Erdoberfläche. Bereits sind von den deutschen kartellierten Akademien die ersten Schritte getan zur Schaffung eines die ganze Erde umspannenden Netzes luftelektrischer Beobachtungsstationen auf Grund internationaler Vereinbarungen.

Thermoelektrizität.

Von F. BRAUN.

I. Allgemeine Übersicht.

1. Bei Versuchen, die SEEBECK im Jahre 1821 anstellte über die Rolle, welche verschiedenen Metallen zufällt bezüglich der elektromotorischen Kraft in galvanischen Elementen, stieß er auf Erscheinungen, welche anzudeuten schienen, daß auch zwei Metalle, ohne Mitwirkung eines feuchten Leiters, einen Strom liefern könnten. Zwei Metalle, welche er in den gewöhnlichen galvanischen Ketten mit Kupfer verbunden in manchen Stücken abweichend und veränderlich gefunden hatte, wählte er zu den ersten Versuchen: Wismut und Antimon. Eine Scheibe von Wismut lag auf einer Scheibe von Kupfer; zwischen die beiden Scheiben wurde ein einfacher Multiplikator (ein in den Meridian gestellter spiralförmig gewundener Kupferstreifen von 13 m Länge) gebracht. Die Magnetnadel zeigte eine Abweichung. Eine Antimonscheibe an Stelle der Wismutscheibe gebracht, zeigte entgegengesetzte Wirkung; andere Metalle keine oder nur geringe. Weitere Verfolgung der Erscheinung führte zu der Vermutung, daß die Wärme der Hand wesentliche Bedingung gewesen sei. Dies bestätigte sich. SEEBECK zeigte nun in der Hauptsache das Folgende[1]:

Ein Strom (Thermostrom) entsteht, wenn zwei Metalle zu einem Kreis geschlossen sind, und die beiden Kontaktstellen eine Temperaturdifferenz besitzen. Abkühlung der einen Stelle wirkt wie Erwärmung der anderen. Bei kleiner Temperaturdifferenz ist der Strom derselben ungefähr proportional. Ein aus zwei Metallen hergestellter geschlossener Drahtbügel, frei beweglich aufgehängt, stellt sich, wenn er an einer Lötstelle erwärmt wird, wie eine Magnetnadel ein. Die verschiedenen Metalle verhalten sich in ihrer Wirkung verschieden und lassen sich hinsichtlich derselben in eine Reihe anordnen, die aber mit der Spannungsreihe für galvanische Erregung nicht gleich verläuft; am einen Ende derselben steht Wismut, am anderen Antimon und Tellur. Geringe Verunreinigungen ändern aber die Stellung in der Reihe oft sehr erheblich. Eine Reihe Schwefelmetalle geben gleichfalls Thermoströme; Bleiglanz steht noch oberhalb des Wismuts; unterhalb des Antimons liegen Kupferglanz und Buntkupfererz. — Harter und weicher Stahl verhalten sich verschieden. — Bei grösserer Temperaturdifferenz kann sich die Stromrichtung umkehren[2] (l. c. p. 264). — Auch in Kreisen, die nur aus einem Metall bestehen, kann durch Erwärmen ein Strom hervorgebracht werden. Dieser ist in manchen Fällen von Strukturverschieden-

[1] A. SEEBECK, GILB. Ann. 73. 115. 430. 1823; POGG. Ann. 6. 1. 133. 253. 1826. —
[2] Fälschlich meist CUMMING zugeschrieben.

heiten bedingt (in gegossenen Wismut- und Antimonringen, deren eine Hälfte langsamer abkühlte und dementsprechend eine andere Kristallisation zeigte, als die andere); in anderen [z. B. aus durch Kupellation gereinigtem Silber (l. c. p. 254)] Fällen mag diese Erklärung zweifelhaft sein.

Die SEEBECKsche Reihe geben wir nicht, da sie nicht auf genauen Messungen beruht. —

2. Definition von thermoelektrisch-positiv. Der Strom geht bei Bi — Cu durch die erwärmte Lötstelle von Wismut nach Kupfer. Indem man alles auf die höher temperierte Stelle bezieht, pflegt man danach das Wismut als negativ gegen das Kupfer zu bezeichnen. Stets wird also als positiv dasjenige Metall bezeichnet, zu welchem der Strom durch die erhitzte Stelle hinfließt.

3. Die Wirkung von Kombinationen, in welchen mehrere Metalle enthalten sind und in denen die Lötstellen voneinander verschiedene Temperaturen haben, ergibt sich, sobald sie für die Einzelkombinationen bekannt sind. Man hat nur zu beachten, daß alle Partien des Kreises, auf denen konstante Temperatur herrscht, einfach aus dem Kreise können herausgeschnitten gedacht werden.

4. BECQUEREL[1] verfolgte (1826) bei einer größeren Zahl von Kombinationen den Zusammenhang zwischen Temperatur und elektromotorischer Kraft durch genauere Messungen. Er fand, daß nicht allein die Temperaturdifferenz entscheidend ist; daß die elektromotorische Kraft derselben nicht proportional ist, sondern langsamer als diese wächst, insbesondere daß bei Fe / Cu von Null bis 140^0 die elektromotorische Kraft nahezu gleichmäßig zunimmtt, dann langsamer, bei ca. 300^0 ein Maximum erreicht und daß bei noch größerer Temperaturdifferenz (die eine Lötstelle in eine Flamme gebracht) der Strom sein Zeichen umkehrt.

5. Daß umgekehrt ein galvanischer Strom, welcher die Kontaktstelle zweier Leiter durchfließt, je nach seiner Richtung eine verschiedene Erwärmung daselbst hervorbringt, wurde zuerst von PELTIER[2] (1834) bemerkt. Er wollte die Stellung von Wismut und Antimon in der Reihe der Leitungsfähigkeiten ermitteln und hatte sich zu dem Ende kleine Stäbchen von 45 mm Länge und $1\,^1/_2$ mm Durchmesser aus Eisen, Zink, Blei, Wismut, Antimon u. s. w. hergestellt. Ferner einen Multiplikator mit astatischer Nadel, welcher aus einer einzigen Windung einer Kupferlamelle von 1 cm Breite bestand. Als Stromquelle benutzte er ein Zink–Kupfer–Thermoelement, dessen eine Lötstelle um 10^0 erwärmt war. In seinen Stromkreis brachte er der Reihe nach die verschiedenen Metallstäbchen und beobachtete die Ablenkung der astatischen Nadel; wir wollen annehmen, sie habe nach links ausgeschlagen. Immer aber, sobald er das Wismutstäbchen statt der anderen einschaltete, ging die Ablenkung nach rechts, auch nachdem er alle äußere Wärmezufuhr nach Möglichkeit glaubte ausgeschlossen zu haben (was aber voraussichtlich doch nicht gelungen war), so daß er auf eine Temperaturänderung an den Enden des Wismutstabes und einen dadurch hervorgebrachten sekundären Strom schloß. Diese Beobachtung veranlaßte ihn, die Temperaturänderung in einem vom Strom durchflossenen Leiter zu studieren, zunächst unter Benutzung zweier Thermoelemente, die als Differentialthermometer dienten. Er zeigte dann, daß die beiden Lötstellen verschieden stark erwärmt werden, daß sich die eine sogar abkühlen kann, je nach der Stromrichtung. Er bestätigte dies auch durch direkte thermometrische Versuche und endlich mit seinem Kreuz; d. h. er leitete den Strom durch die Kontaktstelle zweier über Kreuz in ihrer Mitte verlöteten Metalle, unterbrach ihn dann und schloß einen anderen Kreis, welcher die beiden anderen Kreuzarme und einen Multiplikator enthielt. PELTIER entging aber die Reziprozität zu den thermoelektrischen Er-

[1] BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. **31**. 386. 1826. — [2] PELTIER, ibid. **56**. 371. 1834.

scheinungen; auch gab er den Sinn des Stromes für Wismut und Antimon unrichtig an, wie dies MOSER[1] bemerkte. Zu erinnern ist übrigens daran, daß schon CHILDREN[2] eine verschiedene Erwärmung an den beiden Kontaktstellen Hg/Pt beobachtet hatte.

Daß die PELTIERsche Temperaturänderung der ersten Potenz der hindurchgeleiteten Stromstärke proportional sei, zeigte QUINTUS ICILIUS (1853) für eine Bi/Sb-Thermosäule durch genaue und umsichtige Versuche[3]; auch fand er den erregten Thermostrom entgegengesetzt zu dem hindurchgeschickten gerichtet.

6. Eine theoretische Behandlung wurde ungefähr gleichzeitig von CLAUSIUS[4] und W. THOMSON[5] begonnen. Beide machen die Annahme, daß Thermostrom und PELTIERsche Wärme durch einen umkehrbaren Prozeß miteinander verknüpft sind, wenn auch gleichzeitig und von ihnen untrennbar nicht reversibele Vorgänge (vor allem Wärmeleitung) stattfinden. Der gemeinsame Ausgangspunkt beider Theorien läßt sich am einfachsten wohl in der folgenden Form herausschälen. Angenommen, man habe ein Thermoelement, dessen Lötstellen die absoluten und sehr wenig voneinander verschiedenen Temperaturen ϑ und Θ besitze. Wir beobachten dann erfahrungsmäßig eine elektromotorische Kraft E von der Form

$$E = \alpha(\Theta - \vartheta) \quad .$$

Dabei mag $\alpha = f(\Theta, \vartheta)$ gedacht sein.

Hat der Strom des Thermoelements eine Elektrizitätsmenge M durch die Kombination hindurchgetrieben, so ist im Stromkreis die elektrische Arbeit

$$L = EM = \alpha(\Theta - \vartheta) M$$

geleistet worden. Da keine anderen Energiequellen als Wärme hierfür zur Verfügung stehen, so muß eine äquivalente Wärmemenge $Q - q$ verschwunden sein. Daher (wenn J das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bezeichnet)

(1) $$Q - q = J\alpha(\Theta - \vartheta) M \quad .$$

Angenommen, es werde Wärme nur an der höher temperierten Lötstelle Θ aufgenommen und ebenso nur an der Lötstelle ϑ solche abgegeben, so muß auch

(2) $$\frac{Q}{\Theta} - \frac{q}{\vartheta} = 0$$

sein. Aus beiden Gleichungen folgt aber

(3a) $$Q = J \cdot \alpha \cdot M \cdot \Theta$$

und ebenso

(3b) $$q = J \cdot \alpha \cdot M \vartheta \quad .$$

Dies sind die Ausdrücke für die PELTIERsche Wärme; denn diese Wärmemengen müssen offenbar immer bei Stromdurchgang eintreten, gleichgültig, welchen Ursprung der Strom haben mag; daher könnte in (3a) α nur $f(\Theta)$, in (3b) nur $f(\vartheta)$, d. h. es muß konstant sein.

Die Hypothese, daß nur zwei Wärmequellen im Kreise seien, führt daher zu dem Schluß, daß die elektromotorische Kraft des Thermostromes für ganz beliebige Temperaturdifferenzen derselben proportional sein müßte.

Die Erfahrung zeigt nun, daß dies nicht der Fall ist; folglich kann der Prozeß nicht nur zwischen zwei Temperaturen arbeiten; es muß auch noch an Stellen, welche zwischen Θ und ϑ temperiert sind, reversibele Wärme aufgenommen oder abgegeben werden, d. h. auch in einem einzigen, ungleich er-

[1] MOSER, DOVES Repertorium **1.** 354. 1837. — [2] J. G. CHILDREN, GILB. Ann. **52.** 369. 1815. — [3] v. QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. **89.** 377. 1853. — [4] P. CLAUSIUS, ibid. **90.** 513. 1853. — [5] W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. Edinburgh. Vol. 21. 1854.

wärmten Metall müssen bei Stromdurchgang je nach der Richtung des Stromes Temperaturerhöhungen oder Temperaturabnahmen entstehen. Diese Wärme soll als THOMSON-Effekt bezeichnet werden. THOMSON nennt es eine Fortführung von Wärme durch Elektrizität. Wird beim Durchgang eines Stromes von heiß nach kalt die Temperatur der einzelnen Stellen erhöht, so wollen wir von positivem THOMSON-Effekt sprechen; im entgegengesetzten Falle heiße er negativ. THOMSON zeigte in vielfach geänderten Versuchsanordnungen nach langen vergeblichen Bemühungen, daß Eisen negativen und ziemlich starken, Kupfer schwachen positiven Effekt habe.

THOMSONS Versuchsergebnisse wurden bestätigt und erweitert durch LE ROUX (1867).

7. Über die Deutung des THOMSON-Effekts waren aber die Ansichten verschieden. CLAUSIUS, und seiner Auffassung neigten die meisten deutschen Physiker zu, betrachtete diese in einem ungleich erwärmten Metall auftretenden elektromotorischen Kräfte gewissermaßen nur als Störungen; indem das Metall durch das Erwärmen seine Struktur ändere und daher (wie hartes und weiches Metall) nicht mehr das gleiche sei. Auf diese Weise würden freilich eine große Zahl weiterer Kontaktstellen, wo verschiedene Leiter bei verschiedenen Temperaturen zusammenstoßen, eingeschaltet. Der Einfluß, den dauernde Härtung oder auch nur vorübergehende longitudinale Streckung oder seitliche Pressung auf das thermoelektrische Verhalten ausüben, war an vielen Beispielen, mit SEEBECKS Beobachtungen angefangen, bekannt. Daß aber der THOMSON-Effekt nicht von Strukturänderungen in diesem Sinne bedingt sei, wurde durch die Versuche des Verfassers[1] erwiesen. Er fand, daß auch in Thermoelementen, welche lediglich aus geschmolzenen Metallen bestanden, die thermoelektromotorische Kraft keineswegs der Temperaturdifferenz proportional sei; im Gegenteil scheint sie in diesen eine noch kompliziertere Funktion derselben sein zu können, als in den meisten festen Metallen. Es muß also auch in flüssigen Metallen THOMSON-Effekt bestehen und der Verfasser gab auch die ungefähre Größe desselben für Quecksilber an. Diese Voraussicht fand bald durch Versuche HAGAS[2], welche unabhängig von dem Resultate des Verfassers begonnen waren, ihre direkte Bestätigung.

Wir müssen demnach als bewiesen ansehen, daß auch in einem flüssigen Metall eine Temperaturdifferenz von einer polaren elektrischen Ladung begleitet ist. Wenn man auch dann noch von Strukturunterschieden reden will (indem man diesen Begriff immer mehr verfeinert[3]), so kann man darunter tatsächlich nur diejenige Änderung verstehen, welche mit jeder Temperaturänderung eines Körpers unzertrennlich verbunden ist. Zweckmäßiger wäre es aber wohl, das Wort Strukturänderung nur in dem Sinne beizubehalten, daß mit ihm eine die thermische Zustandsänderung überdauernde und daher experimentell greifbare Änderung von Eigenschaften gemeint würde.

8. Die Theorie, welche von einer Reihe tatsächlich stattfindender Vorgänge absieht, ist in den letzten Jahren wieder von verschiedenen Seiten in Angriff genommen, strenger ausgebaut und ihre Konsequenzen verfolgt worden. Auf diese für ein Exzerpt bisweilen kaum geeignete Arbeiten werden wir hier nur verweisen. Wir geben nach dieser flüchtigen Übersicht eine Darstellung der Erscheinungen, ohne uns in derselben an die historische Entwickelung im weiteren zu halten.

[1] F. BRAUN, Sitzber. Berl. Akad. d. Wiss. **18.** 289. 1885. — [2] H. HAGA, WIED. Ann. **28.** 179. 1886. — [3] Vgl. z. B. E. BUDDE, ibid. **30.** 664. 1887.

II. Speziellere Behandlung.

9. W. THOMSONS Theorie[1] für nicht kristallinische lineare Leiter. Der Leiter bestehe aus n verschiedenen Metallen, im ganzen $n+1$ Teilen, von denen der erste und letzte aus demselben Metall gebildet sei; die äußersten Enden E und E' sei auf der gleichen Temperatur T_0. Es seien T_1, T_2, T_3 u. s. w. die Temperaturen der verschiedenen Lötstellen, Π_1, Π_2, Π_3 u. s. w. die an ihnen erzeugten oder absorbierten Wärmemengen (PELTIER-Effekte), wenn der Einheitsstrom während der Zeiteinheit sie durchfließt; ferner seien $\gamma\sigma_1\,dt$, $\gamma\sigma_2\,dt$, $\gamma\sigma_3\,dt$ u. s. w. die Wärmemengen, welche in jedem der verschiedenen Metalle während der Zeiteinheit entwickelt werden, wenn der kleine Strom γ (so daß die JOULEsche Wärme vernachlässigt werden kann) von einer Stelle mit der Temperatur $t+dt$ zu einer solchen von der Temperatur t fließt; σ_1, σ_2, σ_3 u. s. w. nennt THOMSON, ohne damit weitere hypothetische Vorstellungen verknüpfen zu wollen, die spezifischen Wärmen der Elektrizität in den verschiedenen Metallen. Es ist angenommen, daß weder Querschnittsänderungen noch die Art der Temperaturverteilung auf die Werte von σ einen Einfluß habe, sondern daß sie lediglich Temperaturfunktionen sind. Wäre dies nicht so, so müßte auch in einem einzigen homogenen Leiter ein Thermostrom hervorgebracht werden können. Die vielen Tatsachen, welche wirklich die Existenz eines solchen Stromes zu beweisen scheinen, sollen später erwähnt werden. Sie sind wohl alle auf andere Ursachen zurückzuführen. Schälen wir nun aus den tatsächlich in der Thermokette verlaufenden die reversibelen heraus und wenden auf sie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik an, so erhalten wir, wenn F die Stromenergie, J das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit bedeutet,

$$(1)\quad F = J\left[\Pi_1 + \Pi_2 + \cdots + \Pi_n - \int_{T_1}^{T_0}\sigma_1\,dt - \int_{T_2}^{T_1}\sigma_2\,dt - \cdots - \int_{T_n}^{T_{n-1}}\sigma_n\,dt - \int_{T_0}^{T_n}\sigma_1\,dt\right] \quad ,$$

$$(2)\quad \frac{\Pi_1}{T_1} + \frac{\Pi_2}{T_2} + \cdots + \frac{\Pi_n}{T_n} - \int_{T_1}^{T_0}\frac{\sigma_1}{t}\,dt - \int_{T_2}^{T_1}\frac{\sigma_2}{t}\,dt - \cdots - \int_{T_n}^{T_{n-1}}\frac{\sigma_n}{t}\,dt - \int_{T_0}^{T_2}\frac{\sigma_1}{t}\,dt = 0 \quad .$$

Besteht der Kreis nur aus zwei Metallen, so gehen die Gleichungen über in

$$(1a)\quad F = J\int_{T_1}^{T_2}\left[\frac{\partial \Pi}{\partial t} + (\sigma_1 - \sigma_2)\right]dt \quad ,$$

$$(2a)\quad 0 = \int_{T_1}^{T_2}\left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\Pi}{t}\right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t}\right]dt \quad .$$

Da T_1 und T_2 willkürlich sind, so muß sein

$$(3)\quad \frac{d}{dt}\left(\frac{\Pi}{t}\right) + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t} = 0$$

oder

$$(4)\quad \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\Pi}{t} - \frac{d\Pi}{dt} \quad .$$

[1] Zusammenstellung in W. THOMSON, Math. u. Phys. Papers. Cambridge 1882. Vol. I, p. 232ff.; Vol. II, p. 192ff.

Dies in F substituiert, gibt

(5) $$F = J\int_{T'}^{T} \frac{\Pi}{t}\,dt \quad .$$

Für eine sehr kleine Temperaturdifferenz τ ist

$$\Pi(T) - \Pi(T') = \frac{d\Pi}{dt}\tau \quad ,$$

$$\int_{T_1}^{T}(\sigma_1 - \sigma_2)\,dt = (\sigma_1 - \sigma_2)\tau \quad .$$

Daher wird (1 a)

(6) $$F = J\left(\frac{d\Pi}{dt} + \sigma_1 - \sigma_2\right)\tau \quad ,$$

oder nach (4) bezw. (5) auch

(7) $$F = J\frac{\Pi}{T}\tau \quad .$$

Wenn $\sigma_1 - \sigma_2 = 0$ wäre, so würde nach (3)

$$\frac{\Pi}{T} = \text{const.}$$

und

$$F = J\cdot\frac{\Pi}{T}(T - T')$$

werden; erinnert man sich, daß $F = E\cdot M$ ist, wo E die elektromotorische Kraft, M die durchgegangene Elektrizitäsmenge bedeutet, die wir aber hier $= 1$ angenommen haben, so führt dies auf die frühere einfache Relation zurück.

Wenn wir uns gestatten in dem Temperaturintervall τ die Funktionen $d\Pi/dt$ und $\sigma_1 - \sigma_2$ konstant zu betrachten, so lassen die Gleichungen (6) und (7) eine einfache Deutung zu. Setzen wir $M = 1$ und daher F numerisch gleich E; endlich $E = \alpha\tau$, wo α eine unmittelbar ersichtliche Bedeutung hat, so wird

(7 a) $$E = J\cdot\frac{\Pi}{T}\tau = \alpha\tau \quad ;$$

daher

(7 b) $$\Pi = \frac{1}{J}T\cdot\alpha = \frac{1}{J}T\cdot\frac{dE}{dt} \quad .$$

Diese Gleichung ist allgemein gültig, Differenzierbarkeit von E vorausgesetzt. Sie zeigt, daß die PELTIER-Wärme für $dE/dt = 0$, d. h. für die Lötstelle, welche auf der neutralen Temperatur liegt, verschwindet.

Ferner wird

(6 a) $$\sigma_1 - \sigma_2 = \frac{\Pi}{t} - \frac{d\Pi}{dt} = -\frac{1}{J}t\frac{d^2E}{dt^2} \quad ,$$

wie sich unter den gemachten Voraussetzungen auch aus der allgemein gültigen Gleichung

$$\int_{T_1}^{T}\frac{\sigma_1 - \sigma_2}{t}\,dt = \frac{\Pi'}{T'} - \frac{\Pi}{T} = \frac{1}{J}\left[\left(\frac{dE}{dt}\right)_{T_1} - \left(\frac{dE}{dt}\right)_{T}\right]$$

ableitet.

10. Da immer die Differenz der „spezifischen Wärmen" in die Gleichung eingeht, so läßt sich aus den thermoelektrischen Kräften eines Paares noch nichts über die Einzelwerte aussagen. Auf die Versuche von THOMSON, welche den nach ihm später benannten Effekt unzweifelhaft zeigten, sei hier nur hingewiesen [1], weil sie durch die späteren von LE ROUX [2] überholt worden sind. Des letzteren Methode ist im wesentlichen die folgende. Zwei gleiche Stäbe von rechteckigem Querschnitt aus demselben Metall liegen horizontal in einem kleinen Abstand (wenige Zentimeter) nebeneinander. Die einen Enden sind durch einen federnden Metallstreifen miteinander verbunden. Die anderen Enden dienen zum Ein- und Austritt des Stromes. Die ersten Enden werden auf 100°, die anderen auf 0° gehalten. Zwischen die Stäbe, denselben gut anliegend, aber durch dünne isolierende Schichten von ihnen getrennt, wird eine Thermosäule aus 13 Wismut-Antimonelementen gebracht. Bei vollständig gleicher Beschaffenheit der Stäbe sollten die entgegengesetzten Seiten der Thermosäule immer gleiche Temperatur haben und ein in ihren Kreis geschalteter Multiplikator keinen Ausschlag zeigen. Da die Lötstellen der Thermosäulen eine Strecke des Stabes bedeckten, in welcher die Temperatur von etwa 25—50° anstieg, so hatte dies zwar Schwierigkeiten, ließ sich aber doch angenähert erreichen. Doch muß bezüglich der sorgfältigen Details auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Geht ein Strom durch die Stäbe, so fließt er in dem einen von kalt nach warm, im anderen entgegengesetzt. Die Thermosäule zeigt daher den doppelten THOMSON-Effekt an. Nach Kommutieren des Stromes nimmt die Nadel eine Stellung nach der anderen Seite an; die Differenz der Einstellungen nach links und rechts entspricht dem Vierfachen des gesuchten Wertes. Um endlich von Strukturverschiedenheiten in den Stäben und daraus entspringenden inneren PELTIER-Effekten frei zu werden, wird auch der Wärmestrom kommutiert, bezw. die Stäbe werden, was auf das gleiche herauskommt, umgelegt. Um endlich zu erreichen, daß bei allen Metallen die stationäre Temperaturverteilung der nicht vom Strom durchflossenen Stäbe die gleiche ist, wird zunächst das äußere Wärmeleitungsvermögen gleich gemacht, indem alle mit demselben schwarzen Firnis überzogen werden; ferner erhalten alle die gleiche Peripherie, und endlich wird der Querschnitt so gewählt, daß das Produkt aus diesem in die innere Wärmeleitungsfähigkeit für alle das gleiche ist. Damit ist auch dieser Bedingung genügt, und da von LE ROUX endlich (an Neusilber) die Proportionalität mit der Stromstärke nachgewiesen wurde, so können die erhaltenen Zahlen vergleichbar gemacht werden. In den folgenden Resultaten, welche nur relative Zahlen (für die Temperaturänderung?) darstellen, bedeutet positives Vorzeichen wieder Temperaturzunahme, wenn der elektrische Strom in Richtung des Wärmestromes verläuft.

	THOMSON-Effekt		THOMSON-Effekt
Wismut von E. BECQUEREL [3]	+ 73	Silber	+ 6
„ rein	− 31	Kupfer	+ 2
Neusilber	− 25	Aluminiumbronze (ca. 1/10)	+ 6
Platina	− 18	Zink	+ 11
Aluminium	− 0,1	Kadmium	+ 31
Zinn	− 0,1	Eisen	− 31
Blei	merklich Null	Künstliches Antimon	+ 64
Messing	+ 0,3	Antimon von E. BECQUEREL [4]	− 24

Nach diesen Daten, welche für eine mittlere Temperatur von ca. 40° C. gelten, darf man Blei als nahezu frei von THOMSON-Effekt ansehen.[5] Wir wollen dieses daher als Normalmetall (*standard metal*) ansehen. Wäre bewiesen, daß

[1] W. THOMSON, Papers, Vol. II, p. 199—266; Transact. Roy. Soc. Februar 1856. — [2] E. P. LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) **10.** 201. 1867; insbesondere 258—277. — [3] 10 Teile Wismut, 1 Teil Antimon. — [4] 1 Äquivalent Antimon, 1 Äquivalent Kadmium und ca. 1/5 des Ganzen Wismut. — [5] Vgl aber dazu die Arbeiten von BATTELLI (Beibl. **11.** 725. 1887; auch in § 15 dieses Aufsatzes erwähnt); ferner Beibl. **12.** 121. 1888, THOMSON-Effekt in Nickel.

Blei für alle Temperaturen diese Eigenschaft besitzt, so könnten wir für alle anderen Metalle durch einfache thermoelektrische Messungen die spezifische Wärme für Elektrizität und daher auch den Anteil, welchen die Kontaktstelle zur elektromotorischen Kraft liefert, ermitteln. Wenn noch ein zweites Metall der gleichen Eigenschaft wie Blei existierte, so könnten wir durch eine Kombination der beiden absolute Temperaturen in beliebigem Umfang messen. Bis jetzt kennen wir kein solches, weder im festen noch im flüssigen Zustand.

11. PELTIER-Effekt. Absolute Wärmemessungen hat LE ROUX (l. c.) angestellt. Die Resultate sind:

Die Elektrizitätsmenge, welche 1,314 g Cu ausscheidet, bringt hervor beim Übergang von Kupfer zu	Die PELTIERsche Wärme Π	Elektromotorische Kraft E zwischen 0 und 25° (relatives Maß)	Π / E
BECQUERELS Antimon . . .	−14,5 cal.	+ 60	0,242
Käuflichem Antimon . . .	− 5,4 „	+ 18	0,300(?)
„ Eisen	− 2,8 „	+ 12,5	0,224
„ Kadmium . .	− 0,51 „	+ 2,2	0,232
„ Zink	− 0,43 „	+ 0,7	0,614(?)
„ Neusilber . . .	+ 2,75 „	− 11,7	0,235
Reinem Wismut	+21,3 „	− 81	0,263
BECQUERELS Wismut . . .	+28,8 „	−113	0,255

In relativem Maße hat EDLUND[1] Messungen mittels eines metallenen Luftthermometers nach Art der Abkühlungsmethode (für spezifische Wärmemessungen) gemacht; desgleichen SUNDELL[2] in derselben Weise. Die Mittelwerte sind:

Nach EDLUND:

	Elektromotor. Kraft gegen Kupfer (E)	PELTIER-Effekt Π	$\frac{E}{\Pi}$
+			
Eisen . . .	146,18	130,99	1,12
Kadmium .	9,79	6,88	1,42
Zink . . .	0,76	0,34	2,24
Kupfer . .	—	—	—
Silber . .	1,89	1,29	1,47
Gold . . .	23,92	14,76	1,62
Blei . . .	27,27	22,20	1,23
Zinn . . .	38,84	24,71	1,57
Aluminium .	42,15	30,77	1,37
Platin . .	58,41	45,03	1,30
Palladium .	115,04	96,23	1,20
Wismut . .	835,10	783,1	1,07
—			

Nach SUNDEL:

	Elektromotor. Kraft gegen Kupfer (E)	PELTIER-Effekt Π	$\frac{\Pi}{E}$
+			
12 Bi + 1 Sn[3]	254,74	270,69	1,10
8 Bi + 1 Sn	234,18	236,39	1,09
4 Bi + 1 Sn	137,49	145,75	1,06
Eisen . . .	82,36	86,12	1,05
2 Bi + 1 Sn	49,76	81,59	1,04
Kupfer . .	0	0	—
Neusilber. .	98,08	103,12	1,05
32 Bi + 1 Sb	295,01	295,24	1,00
Wismut . .	417,14	460.06	1,10
32 Bi + 1 Sn	533,98	680,94	1,29
—			

Die Abhängigkeit des PELTIER-Effekts von der Temperatur (Gleichung 7b) hat LE ROUX (l. c.) wenigstens für einen Fall als in Übereinstimmung mit der Theorie gezeigt.

Bestimmungen von H. JAHN[4] ergaben:

	berechnet	gefunden		berechnet	gefunden
Cu/Ag . . .	− 0,495 Cal.	− 0,413 Cal.	Cu/Zn . . .	− 0,353 Cal.	− 0,585 Cal.
Cu/Fe . . .	− 2,64 „	− 3,163 „	Cu/Cd . . .	− 0,617 „	− 0,616 „
Cu/Pt . . .	+ 0,327 „	+ 0,320 „	Cu/Ni . . .	+ 4,68 „	+ 4,362 „

[1] E. EDLUND, POGG. Ann. **143.** 404. 534. 1871; vgl. auch ibid. **140.** 435. 1870. — [2] SUNDELL, ibid. **149.** 144. 1873. — [3] Gewichtsteile. — [4] H. JAHN, WIED. Ann. **34.** 755. 1888.

Daß der PELTIER-Effekt bei der Temperatur der maximalen thermoelektromotorischen Kraft (neutraler Punkt) verschwindet, hat BUDDE[1] gezeigt.

Wir wenden uns zu den elektromotorischen Kräften.

12. Kombinationen mit festen Metallen. Die Messungen von GAUGAIN[2], AVENARIUS[3] u. a. zeigten, daß die thermoelektrische Kraft E der Regel nach durch eine quadratische Funktion der Temperaturen der Lötstellen sich darstellt; nach AVENARIUS

$$E = b(t_1 - t_2) \pm c(t_1^2 - t_2^2) = (t_1 - t_2)[b \pm c(t_1 + t_2)] \quad .$$

Daher wird $E = 0$ außer für $t_1 - t_2 = 0$ für $t_1 + t_2 = \pm b/c = 2t_m$; setzt man t_m ein, so ist

$$E = b(t_1 - t_2)\left(1 \mp \frac{t_1 + t_2}{2t_m}\right) \quad .$$

Demnach erreicht (Figur 254) E ein Maximum, wenn man bei konstant erhaltenem t_2 die Temperatur t_1 stetig zunehmen läßt, für $t_1 = t_m$; man nennt t_m die Temperatur des neutralen Punktes. E stellt sich dar als eine Parabel, deren Scheitel über der Abszisse t_m liegt. Nach AVENARIUS ist z. B. für

Silber–Eisen: $E = (t_1 - t_2)[\;\;3{,}294 - 0{,}00737(t_1 + t_2)]$,

Silber–Zink: $E = (t_1 - t_2)[-0{,}299 + 0{,}00214(t_1 + t_2)]$,

Kupfer–Eisen: $E = (t_1 - t_2)[\;\;0{,}965 + 0{,}00175(t_1 + t_2)]$,

Platin–Blei: $E = (t_1 - t_2)[\;\;0{,}085 + 0{,}00460(t_1 + t_2)]$.

Die Temperatur t_m des neutralen Punktes ist bei

Silber–Eisen 223° ; Silber–Zink 69,7° ; Kupfer–Eisen 276° ;

für Platin–Blei müßte er bei − 23° liegen.

Den neutralen Punkt kann man natürlich, ohne die ganze Funktion für E zu ermitteln, in der Weise aufsuchen, daß man die eine Lötstelle auf eine Temperatur $t_1 < t_m$, die andere auf $t_2 > t_m$ bringt und dieselben so lange ändert, bis die elektromotorische Kraft gleich Null ist. Man erhält so durch eine elektrische Nullmethode t_1 und t_2 und daher $t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$.

C. BARUS[4] führt Exponentialfunktionen der Temperatur zur Darstellung ein.[5]

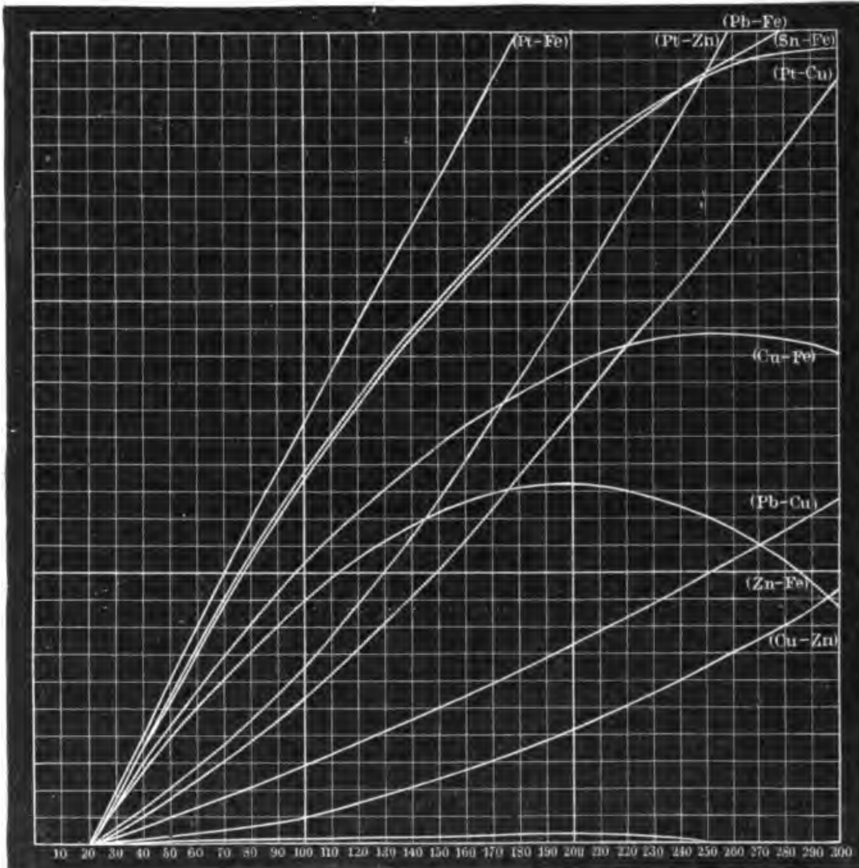
13. Thermoelektrische Diagramme. Aus der Gleichung von AVENARIUS folgt

$$\frac{dE}{dt_1} = b \pm 2ct_1 = 2c(t_m \pm t_1) = (k_2 - k_1)(t_m \pm t_1) \quad .$$

Das Glied $2ct_1$ gibt die Abweichung der elektromotorischen Kraft von der Proportionalität mit der Temperatur an; man muß es als die Differenz zweier Glieder k_1 und k_2, von denen jedes sich auf das eine der beiden Metalle des Thermoelements bezieht, auffassen. Nimmt man für alle Elemente als Vergleichsmetall Blei, so wird man annäherungsweise in ihm $k = 0$ setzen können. Ist E

[1] E. BUDDE, POGG. Ann. 153. 343. 1874. Vgl. über PELTIER-Effekt auch N. R. CAMPBELL, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 11. 807. 1882—83; Beibl. 8. 231. GORE, Phil. Mag. (5) 21. 359. 1886; Beibl. 10. 417. 1886. A. BATTELLI, Beibl. 11. 726. 1887. N. R. CAMPBELL, ibid. 12. 402. 1888. SKOBELXYN u. ZINSERLING, ibid. 12. 539. 1888 (PELTIER-Effekt für Cu/Fe zwischen 0° und 100°). Endlich vgl. ausgedehnte Versuchsreihen von A. BATTELLI, Beibl. 14. 296. 1890. — [2] A. GAUGAIN, Ann. Chim. Phys. (3) 65. 1862. — [3] M. AVENARIUS, POGG. Ann. 119. 406. 1863. — [4] C. BARUS, Am. Journ. of Sc. (3) 47. 366. 1874; Beibl. 18. 848. 1894. — [5] Vgl. dazu HOLMAN, Beibl. 20. 709. 1896.

für alle Kombinationen wirklich eine Parabel, so muß dE/dt sich als lineare Temperaturfunktion darstellen (thermoelektrisches Diagramm); für Blei nehmen wir als die Diagrammlinie die Abszissenachse, welche gleichzeitig die Temperaturachse darstellen soll. Der Punkt, wo das Diagramm eines Metalls die Abszissenachse schneidet, wäre die neutrale Temperatur gegen Blei. Zwei andere Diagramme (z. B. das für Eisen und Kupfer) schneiden sich in einem Punkte, dessen Abszisse ihre neutrale Temperatur angibt.



Figur 254.

Die meisten festen Metalle geben in der Tat innerhalb der Temperaturgrenzen der Beobachtung (bis ca. 400° C.) gerade Linien. Man kann dieses Resultat mit TAIT interpretieren, indem man die spezifische Wärme σ der Elektrizität der absoluten Temperatur proportional setzt. Einige Metalle dagegen machen Ausnahmen, namentlich Eisen und Nickel; sie zeigen nach anfangs geradlinigem Verlauf Biegungen. Dies ist ein anderer Ausdruck für die Tatsache, daß solche Kombinationen, z. B. ein Fe/Pt-Element mit zunehmender Temperaturdifferenz bis zu 400° Steigerung der elektromotorischen Kraft gibt, dann fällt sie eine Kleinigkeit, aber nur sehr wenig, geht wieder etwas in die Höhe und dann von ca. 600° an wieder steil aufwärts. Wir können aus den umfassenden Versuchen von THOMSON, TAIT, KNOTT und MAC GREGOR nicht gut alle Daten und ihre graphische Darstellung geben, verweisen daher nur auf die hauptsächlichsten

Abhandlungen[1] und die Zusammenstellung in WIEDEMANNS Elektrizität II; namentlich p. 282—290. 1894. Vgl. daselbst auch die genaueren Literaturangaben. Wir führen hier als Beispiel nur wenige Zahlen an; die Einheit der elektromotorischen Kraft ist 10^{-10} eines GROVE-Elements.

	$10^5 k$		$10^5 k$
Blei (Annahme)	0	Zinn	+ 28
Eisen	− 247	Aluminium	+ 20
Platin, weich	− 56	Palladium	− 182
„ hart	− 38	Nickel (bis 175°)	− 260
Magnesium	− 48	„ (250—310°)	+1225
Neusilber	− 260	„ (über 340°)	− 260
Kadmium	+ 218	Gaskohle	− 193
Zink	+ 122	Natrium	− 213
Silber	+ 76	Kalium	− 67
Gold	+ 52	Kobalt	− 585
Kupfer	+ 48		

Ob die Erscheinungen der Rekaleszenz[2] von Eisen (daß es beim Abkühlen von Weißglut sich erst zusammenzieht, dann bei schwacher Rotglut sich wieder ausdehnt, dabei wieder aufleuchtet und sich dann regelmäßig weiter zusammenzieht) mit den Änderungen des THOMSON-Effekts, wie wohl zu vermuten ist, zusammenhängen, mag dahingestellt bleiben.[3]

14. Geschmolzene Metalle. Aus den früher angegebenen Gründen hat der Verfasser Versuche mit flüssigen Metallen angestellt. Es ergibt sich, daß auch hier die thermoelektrische Kraft eine komplizierte Funktion der Temperatur ist. In vielen Fällen ist sie sogar höher als vom zweiten Grade. Die Annahme TAITS, daß die spezifische Wärme der Elektrizität der absoluten Temperatur proportional sei, was zur Gleichung der Parabel führt, ist also für geschmolzene Metalle nicht zulässig. Als einen Beleg geben wir einige Zahlen aus der Kurve für das Element Pb/Hg. Es ist wegen der Eigenschaft des Bleies, keinen THOMSON-Effekt zu zeigen, von besonderem Interesse.

Blei/Quecksilber.

	ϑ	E	$dE/d\vartheta$ beobachtet	$dE/d\vartheta$ berechnet	Π (cal.)
20°	293°	0	3,4	—	46,2
100	373	340	4,8	—	83,0
200	473	920	7,0	6,5	153,7
300	573	1710	9,2	8,3	244,6
400	673	2640	10,2	10,0	318,5
500	773	3750	12,5	11,8	448,3
580	853	4940	19,0	13,2	751,9

Die erste Spalte gibt die Temperatur der wärmeren Kontaktstelle in Grad Celsius, die zweite dieselbe gerechnet vom absoluten Nullpunkt. Die Temperatur

[1] P. G. TAIT, POGG. Ann. **152.** 427. 1874; Trans. Roy. Soc. Edinburgh **27.** 125. 1872 u. 1873. KNOTT und MAC GREGOR, ibid. **28.** 321. 1878. — [2] Von neuerer Literatur vgl. A. BATTELLI, Mem. di Torino (2) **36.** 1884; Beibl. **9.** 49. 1885 (Legierungen). C. L. WEBER, WIED. Ann. **23.** 447. 1884 (feste und flüssige Amalgame; Versuche, um einen Zusammenhang mit der Struktur zu erkennen). J. BUCHANAN, Phil. Mag. (5) **20.** 117. 1885; Beibl. **9.** 593. 1885; Thermoelektromotorische Kraft Blei/Kohle; neutrale Punkte bei − 85° C. H. LE CHATELIER, C. R. **102.** 819. 1886; Beibl. **10.** 416. 1886; Pt, Pd und Fe bis zu sehr hohen Temperaturen. A. BATTELLI, Beibl. **11.** 829. 1887; **12.** 269. 1888 (Legierungen gegen Blei verglichen; desgleichen Na/Pb). — [3] GORE, Phil. Mag. (4) **37.** 59. 1869. BARETT, ibid. **26.** 472. 1873. HEIM, Inaug.-Diss. München. H. KUTZNER, 1885 (Literatur); vgl. auch W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **33.** 42. 1888.

der anderen Kontaktstelle ist fortwährend gleich 20° C. gedacht. Die dritte Spalte enthält die elektromotorische Kraft e in Mikrovolts. Stellte sich e als Funktion von ϑ durch eine Kurve zweiten Grades dar, so sollte $de/d\vartheta$ lineare Funktion von ϑ sein. Den beobachteten Wert von $de/d\vartheta$ zeigt die vierte Spalte, die fünfte den aus den beiden ersten Zahlen der vierten Spalte berechneten Wert. Die Abweichungen gehen weit über die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler hinaus. — Die letzte Spalte gibt diejenige Wärmemenge in Grammekalorien, welche an den Kontaktstellen von der absoluten Temperatur ϑ entsteht, wenn die Elektrizitätsmenge, welche 2 g Wasserstoff elektrochemisch äquivalent ist (elektrochemische Elektrizitätseinheit = 193000 Coulombs), durch sie hindurchfließt.

Wenn man aus den Versuchen von LE ROUX (der für den THOMSON-Effekt ja keine absoluten Werte gibt) schließt, daß in Blei kein THOMSON-Effekt stattfindet, so müßte ein solcher in Quecksilber vorhanden sein. Und zwar würde seine Größe durchaus nicht unbeträchtlich sein. Es folgt dies aus Beobachtungen an den Ketten Hg/Cu, Hg/Pt, Hg/Fe, deren elektromotorische Kraft für einige Temperaturdifferenzen gemessen wurde. In den Metallen Cu, Pt, Fe ist der THOMSON-Effekt teilweise sehr erheblich; in Quecksilber müßte er nach dem Ergebnis dieser Messungen von mindestens gleicher Größe sein.

In dem Thermoelement Pb/Hg mögen die Kontaktstellen die bezw. absoluten Temperaturen Θ und $\vartheta\,(\Theta > \vartheta)$ haben; es mag so lange geschlossen gedacht werden, bis sein Thermostrom die elektrochemische Elektrizitätseinheit durch dasselbe hindurchgeschickt hat. Dann ist bei der Temperatur Θ die Wärmemenge Π_Θ aufgenommen, bei ϑ die Wärmemenge Π_ϑ an die Umgebung abgegeben worden. Die Differenz $\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$ kann in dem vorliegenden Beispiele nicht vollständig in elektrische Energie übergeführt sein (bei einer entgegengesetzten Krümmung der Kurve wäre sie nicht das alleinige Äquivalent, sondern es wäre noch Wärme aus dem Inneren der Metalle selber in Arbeit umgesetzt worden).

Die folgende Tabelle gibt für verschiedene Temperaturintervalle die Wärme $\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$ in Grammekalorien. Ferner die elektrische Arbeit L in gleichem Maße. Es ergibt sich aus ihr, daß im günstigsten Falle 47 % der Wärme $\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$ als nutzbare elektrische Arbeit auftreten. Der Rest von wenigstens 53 % bleibt in den Metallen selbst in der Form von (reversibler) Wärme. Sie ist in der vierten Spalte angegeben. — Die Thermokette nimmt bei der höchsten Temperatur Θ die Wärmemenge Π_Θ auf; mindestens mit diesem Wärmekapital arbeitet die Kette. Wieviel von dieser Wärme tritt als nutzbare Arbeit auf? Die sechste Spalte zeigt, daß es höchstens 40 % sind. Wäre von der Wärmemenge Π_Θ der ganze, nicht in Arbeit verwandelte Rest bei der Temperatur ϑ abgegeben worden, so müßte der Bruchteil $(\Theta - \vartheta)/\Theta$ in Stromenergie übergeführt worden sein. Die folgende Spalte enthält diesen Bruch.

Temperatur-intervalle	$\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta$	Elektrische Arbeit L	$(\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta) - L$ d. h. Wärme in den Metallen	$\frac{\text{Elektr. Arb.}}{\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta}$	$\frac{\text{Elektr. Arb.}}{\Pi_\Theta}$	$\frac{\Theta - \vartheta}{\Theta}$	$\frac{\Pi_\Theta - \Pi_\vartheta}{\Pi_\Theta}$
20—100°	36,8	15,8	21,0	0,43	0,19	0,21	0,44
20—200	107,5	42,7	64,8	0,40	0,28	0,38	0,70
20—300	198,4	79,4	119,0	0,40	0,32	0,49	0,81
20—400	272,3	128,5	149,8	0,47	0,40	0,56	0,85
20—500	402,1	174,0	228,1	0,43	0,39	0,62	0,89
20—580	705,7	229,2	476,5	0,32	0,30	0,66	0,94

Auch die anderen Elemente mit flüssigen Metallen führen zu wesentlich den gleichen Resultaten wie das Pb/Hg-Element. Mit den Kurven für letzteres hat in dem größten Teile fast genau gleichen Verlauf diejenige für Hg/(Hg + Bi + Pb).

Sie zeigt aber eine besondere Eigentümlichkeit an einer Stelle. Bis 180° konvex gegen die Abszissenachse, wird sie zwischen 180° und 210° konkav und von da wieder konvex. Sie gleicht in dieser Beziehung qualitativ durchaus der Kurve, welche Platin-Eisenelemente geben, nur daß in letzteren die Erscheinung noch prägnanter ausgesprochen ist. Beim Pt/Fe-Element steigt bis etwa 360° die Kurve steil und etwas konkav gegen die Abszissenachse an, biegt dann rasch gegen die horizontale Richtung um, hat bei 420° ein Maximum, fällt von diesem ganz wenig (fast horizontal) zu einem Minimum bei 520°, erhebt sich wieder langsam und steigt dann von etwa 630° an wieder ebenso steil bis zu 1000° an, wie auf der Strecke von 0° bis 360°.

Ganz analoges Verhalten zeigt das aus geschmolzenem Kalium und Quecksilber bestehende Element. Die Kurve geht schlangenförmig in die Höhe. Übereinstimmende Werte erhält man bei letzterem Elemente aber nur, wenn man die Dämpfe konstant siedender Substanzen zur Erhitzung benutzt. Im Öl- und Luftbade untersucht, fallen bei gleicher Temperatur die Werte oft ziemlich weit auseinander.[1]

15. THOMSON-Effekt in Quecksilber. Den nach obigen Versuchen vorauszuberechnenden THOMSON-Effekt in Quecksilber hat HAGA[2] direkt nachgewiesen. Er fand negatives Vorzeichen für denselben; betreffs seiner Größe: wenn ein Strom von 1 Ampère von einem Querschnitt mit einer Temperatur 77,5° zu einem mit einer Temperatur 78,5° fließt, wird im Leiter zwischen beiden eine reversibele Wärmemenge von $0{,}69 \cdot 10^{-6}$ Grammekalorien erzeugt. — Der Effekt in Quecksilber verhält sich zu dem im sogen. BECQUERELschen Wismut wie 1 : 3,5. — HAGA findet ferner eine Zunahme mit wachsender Temperatur; doch war das Temperaturintervall nicht groß genug, um eine Entscheidung zu ermöglichen über die funktionelle Abhängigkeit von der Temperatur. — Erwähnt sei noch, daß HAGA auch im käuflichen Blei THOMSON-Effekt und zwar positiven fand. BATTELLI[3] fand die vom Strom 1 *G C S* (10 Amp.) in 1 Sekunde erzeugte Wärme E (für die Temperaturdifferenz 1?) der absoluten Temperatur proportional (außer im Eisen) und zwar $10^8 E$ für

Kadmium	Antimon	Wismut	Neusilber	10 Gew. Bi + 1 Sb	Blei
3,678	7,081	− 3,909	− 2,560	10,002	0,14 (?)

16. E. ENGLISCH[4] hat das thermoelektrische Verhalten verdünnter Amalgame und schwach konzentrierter Bleilegierungen untersucht und ist aber auch dabei zu keinen einfachen Beziehungen gelangt. Die Kurven für die thermoelektrische Kraft sind — in Übereinstimmung mit den Beobachtungen des Verfassers an geschmolzenen Metallen — als Temperaturfunktion höher als vom zweiten Grade. Nur innerhalb sehr enger Konzentrationsgrenzen zeigt sich Proportionalität mit der Konzentration. Die thermoelektrische Kraft ergibt sich für geringe Konzentrationen als additive Größe; es ändern also z. B. gleiche Zusätze eines Metalles C zu jedem Amalgam eines Metalles A und eines Metalles B deren PELTIER-Effekt nicht.

Ein Amalgam (drei Gewichtsteile Hg + 1 Pb + 1 Bi), welches zwischen 100 und 220° einen sonderbaren Verlauf in thermoelektrischer Beziehung zeigt, gibt ähnliches auch für den Widerstand ω; insbesondere gehen de/dt und $d\omega/dt$ auffallend parallel.[5]

---

[1] Über die Thermoelektrizität flüssiger Amalgame vgl. A. BATTELLI, Atti della R. Acc. dei Lincei (4), Rendic. (3), 2 Sem., p. 37—44. 1887; Beibl. **11.** 828. 1887; ebendaselbst p. 6—10 über die Thermoelektrizität des Quecksilbers. Über letzteren Körper auch P. DES COUDRES, WIED. Ann. **43.** 673. 1891. Er weist nach, daß unter hydrostatischem Druck stehendes Quecksilber gegen nicht gedrücktes thermoelektrisch ist. — [2] H. HAGA, WIED. Ann. **28.** 179. 1886. — [3] A. BATTELLI, Beibl. **11.** 725. 1887 (Original nicht zugänglich: im Referat vermute ich einen Druckfehler bei Blei, wahrscheinlich ist die oben gegebene Zahl gemeint). — [4] E. ENGLISCH, WIED. Ann. **50.** 88. 1893. — [5] E. ENGLISCH, WIED. Ann. **45.** 593. 1892.

17. Ströme in chemisch gleichem Material. Auch in einem einzigen Metall können, wie schon SEEBECK am Wismut beobachtet, Thermoströme entstehen. Nimmt man mit W. THOMSON an, was freilich nur eine Umschreibung ist, daß die von ihm mit σ bezeichnete Größe nur Funktion der Temperatur sei (nicht etwa auch des Temperaturgefälles), so können diese Ströme nur durch eine sonstige Unsymmetrie erklärt werden. Veranlassungen zu solchen sind in festen Metallen gewöhnlich genügend vorhanden; es wird im Gegenteil schwerer sein, den Nachweis zu führen, daß das Material beiderseits der erwärmten (oder abgekühlten) Stelle chemisch und mechanisch gleichartig sei in dem ganzen Gebiet, in welchem die Temperatur örtlich nicht konstant ist. Nach der freilich nicht direkt bewiesenen, aber auch sonst meist geteilten Auffassung des Verfassers, bringt bloße Verschiedenheit des Temperaturgefälles in chemisch und mechanisch isotropen Körpern keinen Thermostrom hervor. Wir wollen die nauptsächlichsten Tatsachen, ohne sie mit Gewalt in diesem Sinne auslegen zu wollen, anführen:

a) In flüssigen Metallen kann durch ungleichen Temperaturabfall kein Strom erzeugt werden. Dies zeigte MATTEUCCI für Quecksilber, noch genauer hat es mit sehr empfindlichen Apparaten MAGNUS[1] geprüft. Er tauchte in kaltes Quecksilber eine zweite mit Quecksilber gefällte Kapillarröhre mit ihrem offenen Ende. Das Quecksilber stand in ihr bis an die Öffnung, so daß beide Metallmassen sich direkt berührten; das Quecksilber an der Kuppe war bis zu 200° erwärmt. MAGNUS gibt keine absolute Größe an, unterhalb deren eine etwa auftretende elektrische Kraft hätte gelegen sein müssen. Der Verfasser hat den gleichen Versuch mit dem flüssigen Amalgam (8 Hg + Pb + Bi) angestellt; bei ca. 300° Temperaturdifferenz aber keine elektromotorische Kraft erhalten, welche mehr als 0,5 Mikrovolt betragen hätte; dies war die Grenze des Meßbaren. — Auch mit Blei, welches in geschmolzenes Blei eingetaucht wurde, war kein Strom mit Sicherheit nachweisbar (der Verfasser sagt aber nicht etwa „ein Strom mit Sicherheit nicht verhanden").

Da in beiden Metallen THOMSON-Effekt besteht, so kann dieser nicht mit den Thermoströmen in einem einzigen Leiter zusammenhängen. Für flüssige Metalle darf man THOMSONS Annahme als bewiesen ansehen.

b) Temporäre oder permanente Änderungen des elastischen Zustandes geben Veranlassung zu Strömen. Nach W. THOMSON[2] geht der Strom bei

Eisen durch die erwärmte Berührungsstelle

temporär gedehnt	vom	nicht gedehnten	zum	gedehnten
permanent gedehnt	„	gedehnten	„	nicht gedehnten
temporär seitlich zusammengedrückt	„	nicht gedrückten	„	gedrückten
permanent seitlich zusammengedrückt	„	gedrückten	„	nicht gedrückten
permanent axial gepreßt	„	nicht gepreßten	„	gepreßten
hart durch Ablöschen	„	abgelöschten	„	angelassenen
hart durch Tordieren	„	tordierten	„	weichen

Kupfer durch die erwärmte Berührungsstelle

temporär gedehnt	vom	gedehnten	zum	nicht gedehnten
hart durch Torsion	„	weichen	„	tordierten.

Die Versuche von LE ROUX[3] über den gleichen Gegenstand führten zu teilweise widersprechenden Resultaten.

Nach TUNZELMANN[4] rührt dies daher, daß sich schwache und starke Spannung verschieden verhält.

---

[1] G. MAGNUS, POGG. Ann. **83.** 469ff. 1851. — [2] Nach der Zusammenstellung in WIED. El., l. c. p. 284; vgl. W. THOMSON, Papers Vol. II. p. 296. — [3] E. P. LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) **10.** 226. 1867. — [4] TUNZELMANN, Phil. Mag. (5) **5.** 339.

COHN[1] zeigte, daß bei Eisen und Stahl der Gang der Belastung von Einfluß ist; bei derselben Spannung erhält man andere Zahlen, wenn dieselbe auf dem Wege zunehmender als abnehmender Spannung erreicht wird; die Erscheinung gehört also zu den sogen. zyklischen. Der Unterschied zwischen THOMSONS und LE ROUXS Beobachtungen bezüglich des Eisens kann dadurch erklärt werden. EWING[2] fand später wesentlich das gleiche.

c) Dauernde Härtung hat gleichfalls erheblichen Einfluß; das zeigte schon SEEBECK für Stahl und schnell gekühltes Eisen im Gegensatz zu denselben Materialien im weichen Zustand. MAGNUS[3] stellte in sinnreicher Weise Thermoelemente aus demselben Metalle her; er fand dann die folgenden Ablenkungen seiner Galvanometernadel:

Strom durch warm von weich nach hart:

Messing	55°	Kadmium	25°
Silber	46	Kupfer	18
Stahl	45	Gold mit 9,7 % Kupfer	10
Silber mit 28 % Kupfer	40	Platin	5

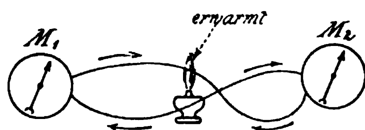
Strom durch warm von hart nach weich:

Neusilber	34°	Zinn	5°
Zink	30	Eisen	4

Beim Blei war kein Strom nachzuweisen.

BARUS[4] hat die Änderung der thermoelektrischen Kraft geradezu als ein Maß für die Härte des Stahles aufgestellt. Der Strom geht durch warm von hart (durch Ablöschen) nach weich; meist auch vom Körper größeren Leitungswiderstandes nach dem mit kleinerem. BARUS zeigt, daß man praktisch mit der thermoelektrisch definierten Härte operieren kann.

d) Ströme in scheinbar homogenen festen Metallen; desgleichen beim Zusammenlegen eines warmen und eines kalten Drahtes. — Betreffs der zahlreichen Beobachtungen, aus denen sich bisher keine durchgängige Regelmäßigkeit ergeben hat, verweisen wir wieder auf WIEDEMANN, Galvanismus II. p. 291 ff. 1894.[5] Wir heben nur Folgendes hervor: Wenn die Enden eines Metalldrahtes auf konstanter Temperatur gehalten sind und man erwärmt in der Mitte, sorgt aber (etwa durch einseitige Abkühlung mit einem Wasserstrom) für ungleichmäßigen Temperaturabfall, so entstehen sehr häufig Ströme; sie wechseln jedoch, wie man leicht beobachten kann, mit der Stelle sehr erheblich ihre Stärke, bisweilen sogar den Sinn, so daß man annehmen kann, es handle sich hier um den Einfluß von Verunreinigungen u. s. w., welche auf verschiedenen Stellen verschieden verteilt sind. — Erhitzt man einen gerade ausgestreckten Platindraht, so entsteht nur ein schwacher Strom. Schlingt man nun in denselben einen Knoten und erhitzt seitlich desselben, so entsteht ein starker Strom (BECQUEREL). Ebenso wenn man statt einen Knoten zu schürzen, eine Stelle des Platindrahtes mit Platinblech oder -draht umwickelt und daneben erhitzt. Der Versuch mit dem Knoten geht aber nach GAUGAIN[6] nicht, wenn die Teile des Drahtes sich im Knoten nicht berühren. Nach ihm müssen zwei verschieden warme Drahtteile daselbst zusammenstoßen. Man erhält die Ströme auch, wenn man den in den Multiplikator mit seinen Enden eingeschraubten Platindraht biegt, wie



Figur 255.

[1] E. COHN, WIED. Ann. 6. 385. 1879. — [2] EWING, Beibl. 6. 32. 1882. — [3] G. MAGNUS, l. c. — [4] C. BARUS, WIED. Ann. 7. 383. 1879. — [5] Außerdem noch folgende Literatur: HOORWEG, WIED. Ann. 9. 552, insbes. 557. 1880. R. OVERBECK, ibid. 22. 344. PILLEUR u. JANNETAZ, Beibl. 10. 370. 1886 (gewalzte Platten aus Zink u. s. w.). ROSING, ibid. 23. 566. 1899. — [6] A. GAUGAIN, Ann. Chim. Phys. (3) 65. 82 ff. 1862.

nebenstehend (Figur 255) angegeben; in den beiden Drahtschlingen läuft dann der Strom, wie die Pfeile angeben. Die Versuche gelingen auch mit anderen Drähten, am besten (z. B. bei Kupfer), wenn die Drähte verschieden hart sind.

Sehr stark werden dieselben, wenn die Oberflächen mit fremden Schichten, die nur sehr dünn zu sein brauchen, bedeckt sind. Solche hat GAUGAIN hergestellt durch Oxydation oder durch „Karburierung" (man erhitzt z. B. einen Silberdraht einige Minuten lang in dem blauen Teile einer Spiritusflamme, wodurch er matt anläuft). Er ordnet diese Oxydschichten ihrer thermoelektrischen Stellung nach in eine Reihe und zeigt, daß der Sinn der Ströme mit dieser Reihe (die aber selbst durch eine Zahl solcher Versuche ermittelt ist) übereinstimmt, sobald man annimmt, daß in der, wenn auch dünnen Oberflächenschicht, die Temperatur nicht konstant ist; man hat dann immer ein wirkliches Thermoelement. Für diese Erklärung spricht der Umstand, daß wenn man zwischen zwei Silberdrähte ein noch so dünnes Plättchen Platinblech legt, der Strom immer im Sinne Ag/Pt heiß/Pt kalt/Ag geht.

Die beim raschen Zusammenlegen eines heißen und eines kalten Metalldrahtes entstehenden flüchtigen Ströme hatte schon früher MAGNUS (l. c.) verfolgt; aber auch seine Versuchsergebnisse sind schwer zusammenzufassen.

In grob kristallisierten Metallen, wie Wismut, spielen jedenfalls die verschiedenen Kristallflächen eine Rolle; z. B. erhielt MATTHIESSEN eine andere thermoelektromotorische Kraft gegen Silber (bei konstanter Temperaturdifferenz) je nachdem das Wismut axial oder äquatorial dem Silber anlag (vgl. Nr. 27).

Ebenso verhalten sich bisweilen verschiedene Flächen von kristallisierten Schwefel- u. s. w. Metallen verschieden[1] (z. B. Speiskobalt von Riechelsdorf, Annaberg).[2]

Zwei aus demselben Stabe auf verschiedene Durchmesser abgedrehte Stücke geben beim Erwärmen ihrer Kontaktstelle nach MAGNUS keinen dauernden Thermostrom. Macht man aber in einen Stab einen tiefen Einschnitt und erhitzt dicht neben demselben, so beobachtet man nach LE ROUX einen Strom, den er auf Spannungen durch die ungleiche Erwärmung zurückführt.

e) Durch Magnetisierung ändert sich gleichfalls das thermoelektrische Verhalten. THOMSON[3] zeigte für Eisen, daß der Strom geht

vom transversal magnetisierten durch heiß zum schwächer magnetischen,
„ „ „ „ „ „ longitudinal magnetisierten,
„ schwach longitudinal magnet. durch heiß zum stark longit. magnetisierten.

f) Endlich treten durch Magnetisieren die merkwürdigen, von ETTINGSHAUSEN entdeckten und von ihm und NERNST weiter verfolgten Erscheinungen ein. Eine Wismutplatte stehe vertikal und sei an ihrer oberen Kante wärmer als an ihrer unteren, so daß ein vertikal gerichteter Wärmestrom sie durchfließt. An zwei auf einer Isotherme (also in einer Horizontalen) gelegenen Punkten seien Drähte angelegt, welche zu einem Galvanometer führen. Endlich könne die Platte in ein Magnetfeld gebracht werden, dessen Kraftlinien horizontal und senkrecht zur Fläche der Wismutplatte verlaufen. Bei Erregung des Magnetfeldes entsteht sofort zwischen den zwei gleich temperierten Punkten ein Strom, der mit dem Sinne des Temperaturgefälles, sowie der Richtung der Kraftlinien sich umkehrt (Transversaleffekt). Umgekehrt gibt ein elektrischer Strom in einer Platte von ursprünglich konstanter Temperatur Veranlassung zur Entstehung eines Temperaturgefälles, senkrecht zur Stromrichtung. — Auch zwischen zwei verschieden warmen Punkten tritt eine Änderung der elektromotorischen Kraft auf, welche unabhängig von der Richtung der Kraftlinien ist (Longitudinaleffekt).

---

[1] Vgl. FLIGHT, Phil. Mag. (4) **30**. 337. 1865. SCHRAUF u. DANA, Abh. Wien. Akad. d. Wiss. (2) **69**. 142. 1874. — [2] P. GROTH, POGG. Ann. **152**. 249. 1874. — [3] W. THOMSON, Papers. Vol. II. p. 286.

Während der letztere durch eine Änderung der thermoelektrischen Kraft (ganz ähnlich wie bei Eisen) zu erklären ist, kann man für den Transversaleffekt nicht so verfahren. Formal lassen sich die Erscheinungen (thermomagnetische Ströme) behandeln, wenn man die nach THOMSON schon früher der Allgemeinheit halber in seine Theorie eingeführten Rotationseffekte[1] für ein im Magnetfeld befindliches Medium zuläßt. — Wenn sich mit den HALLschen Erscheinungen keine direkte Beziehung ergibt, so darf dies füglich nicht Wunder nehmen. Dies wäre ähnlich der Tatsache, daß auch die Änderungen in der optischen Elastizität bei derselben mechanischen Änderung (Druck) für verschiedene Stoffe in verschiedenem Sinne verlaufen. Übrigens scheint es nach NERNSTS Messungen, als ob eine Beziehung existiere, etwa in der Weise, daß in einiger Annäherung der Transversaleffekt numerisch dem Produkte aus thermischem Leitungsvermögen in HALL-Effekt proportional ist.

Sicher ist (das läßt sich durch einfache Schlüsse nachweisen) die Energie des entstehenden Thermomagnetstromes auf Kosten der Wärme (nicht etwa der Energie des Magnetfeldes) entstanden. Insofern gehört die Erscheinung zu den thermoelektrischen, wenn man darunter allgemein diejenigen versteht, bei welchen Wärme in elektrische Energie verwandelt wird in den Molekülen des Körpers und wo daher der Umsetzungsbetrag von den individuellen Eigenschaften des Stoffes abhängt. Da die Vorgänge aber, sofern es sich bis jetzt lediglich um Tatsachen und die formale Beschreibung derselben handelt, zu den vielfachen Änderungen der Beschaffenheit der Materie im Magnetfeld gezählt werden können, so nimmt der Verfasser an, daß sie dort behandelt werden.

18. Thermoelektrisches Verhalten in Kristallen. Bezüglich der Theorie verweisen wir auf THOMSON, l. c. p. 266. Für Kristalle sollte die thermoelektrische Kraft τ für eine Richtung, welche mit der Achse der Isotropie den Winkel ω einschließt; sein

$$\tau = \tau_\gamma \cos^2 \omega + \tau_a \sin^2 \omega \quad .$$

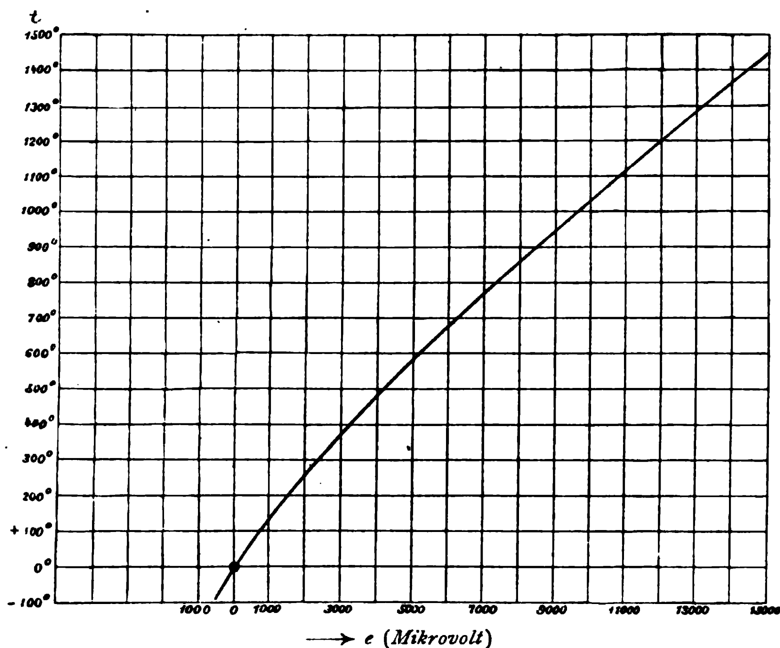
Diese Formel hat F. L. PERROT[2] für einen Wismutkristall geprüft und bestätigt gefunden. Er hat aber gleichzeitig konstatiert, daß Wismutstäbe, die aus Kristallen geschnitten waren, eine mit der Zeit unregelmäßige Abnahme der thermoelektrischen Kraft zeigten; die Kontrolle der Formel war angestellt zu einer Zeit, wo diese Änderungen nicht vorkommen. Ähnliche Beobachtungen vgl. L. PERROT, Beibl. **28.** 111. 1899.[3]

19. Die Verwendung der Thermoelemente zur Temperaturmessung in weitem Umfange ist natürlich an die Bedingung gebunden, daß man Materialien mit geeigneten Diagrammen findet. Schon früher hat W. SIEMENS dafür bis zu 600° C. die Kombination von Eisen und Neusilber vorgeschlagen, welche elektromotorische Kräfte gibt, die in diesem Intervall der Temperaturdifferenz nahezu proportional sind. Eine weitere Ausdehnung ergab sich durch die Beobachtung von LE CHATELIER[4], daß Platin kombiniert mit einer Platinrhodiumlegierung (10 bis 20 % Rhodium) bis etwa zur Schmelzhitze des Platins gut brauchbar ist. Indem man die Stromstärke an einem von den erdmagnetischen Größen unabhängigen Instrument (DEPREZ D'ARSONVAL) ablas, erhielt man sehr bequeme und ausreichend genaue Instrumente.

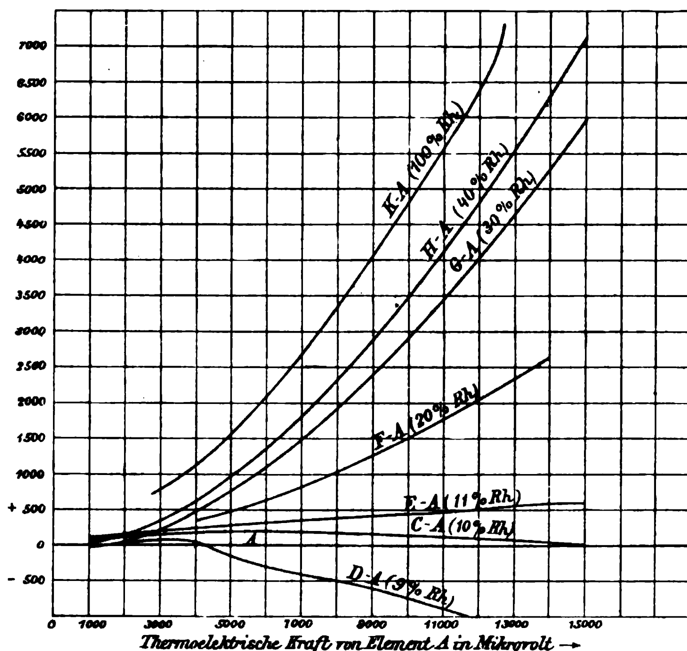
Das LE CHATELIERsche Element ist von HOLBORN und W. WIEN[5] ausführlich, insbesondere genau zwischen den Temperaturen von etwa 400° und 1400° C., untersucht worden durch Anschluß an das Porzellanluftthermometer.

[1] Vgl. insbesondere Papers, Vol. I. p. 280; noch expliciter Nr. 166. — [2] F. L. PERROT, Beibl. **28.** 497 1899. — [3] Vgl. TH. LIEBISCH, WIED. Ann. **39.** 390 1890. Diskussion der Beobachtungen von H. BÄCKSTRÖM an Eisenglanz und Zurückführung derselben auf THOMSONS Ausdruck. — [4] H. LE CHATELIER, Journ. de Phys. (2) **6.** 26. 1887. — [5] L. HOLBORN u. W. WIEN, WIED. Ann. **47.** 107. 1892.

Ein Exemplar (A), bestehend aus Platin und 10 % rhodiumhaltigem Platin gab die in Figur 256 dargestellte elektromotorische Kraft. Figur 257 zeigt den Ver-



Figur 256.



Figur 257.

gleich mit anderen Elementen. Die Lötstellen befanden sich mit denen des Exemplars A auf je derselben Temperatur; als Abszissen sind die thermo-

elektrischen Kräfte des Elementes A aufgetragen, als Ordinaten die Differenzen gegen dasselbe. Die Kurve der Figur (256) gibt die Temperatur t als Funktion der thermoelektrischen Kraft e

$$t = 13{,}76\, e - 0{,}004841\, e^2 + 0{,}00000138\, e^3 \quad .$$

Die Resultate sind im wesentlichen folgende: Die Elemente sind praktisch sehr gut zu gebrauchen; sie müssen aber vor der Einwirkung, namentlich von reduzierenden, Flammengasen sehr sorgfältig geschützt werden, da diese die Platinmetalle bekanntlich stark korrodieren, brüchig machen und die elektrischen Konstanten (thermoelektrische sowohl wie Widerstand) vollständig verändern; ebenso wirkt Silizium; die thermoelektrische Kraft variiert (ebenso wie der Widerstand) recht erheblich mit geringen Verunreinigungen; eine genaue Angabe des Rhodiumgehaltes ist nicht möglich; verschiedene Stücke aus demselben Draht können sich verschieden verhalten — zusammengefaßt, man hat es mit Individuen zu tun und muß jedes für sich eichen; dann aber sind die Elemente sehr bequem und ausreichend genau.

Als Fixpunkte können die Schmelzpunkte dienen: Silber 968°, Gold 1072°, Kupfer 1082°. Gold ist wegen seiner Regelmäßigkeit besonders geeignet. VIOLLE[1] gibt dafür an: Silber 954, Gold 1035, Kupfer 1054, Palladium 1500, Platin 1775, Iridium 1950.

KLEINER[2] untersucht die thermoelektrische Kraft der sogen. Widerstandsmetalle, wie Konstantan, Manganin und findet, daß die Kurve für Konstantan-Eisen fast geradlinig verläuft und daher zu Temperaturmessungen sich gut eignet, um so mehr als Konstantan dem Wismut nahe steht und daher große Kräfte liefert.

20. Versuche, das thermoelektrische Verhalten mit anderen Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen, sind bis jetzt nur wenige gemacht. Da die Ströme keine Änderungen in ihrem Kreise hervorbringen (wie die Ketten chemische Prozesse), so fehlt die Möglichkeit, Relationen zu derartigen Änderungen zu finden. Die wenigen Beziehungen zwischen elektromotorischer Kraft, PELTIER- und THOMSON-Effekt sind zwar wertvolle Reziprozitätsrelationen, über die Natur der Erscheinung lehren sie uns aber nicht mehr, als was auch die Abhängigkeit der Kraft von der Temperatur aussagt. Man hat von Anfang an einen Zusammenhang mit der elektrischen Leitungsfähigkeit betont; in der Tat geben auch im allgemeinen schlechte Leiter hohe thermoelektrische Kräfte; aber doch nicht in der Art, daß eine durchgängige Regelmäßigkeit zu erkennen wäre. Komplizierend kommt hinzu, daß man über mindestens zwei thermische Konstanten verfügt.

Da das thermoelektrische Verhalten immer von den Konstanten zweier Körper abhängt und sich von so vielen Kräften beeinflußt zeigt, so wird man einige Aussicht, einen Einblick zu gewinnen nur dann haben, wenn man zunächst an solchen Fällen die Untersuchung anstellt, wo offenbar ein Material besonders stark den Charakter der Erscheinung beeinflußt; auch sollte man feste Körper zunächst ausschließen. Ein solches Beispiel liegt vor in dem bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Amalgam, das aus drei Teilen Hg, einem Teil Bi und einem Teil Pb besteht. Dieses zeigt nach den Beobachtungen des Verfassers (mit Hg kombiniert) zwischen etwa 180 und 214° einen Wendepunkt in dem Gang der thermoelektrischen Kraft; die Kurve steigt beschleunigt bis 180° (konvex gegen die Temperaturachse), biegt etwas oberhalb dieses Punktes um, wird konkav und steigt dann wieder konvex weiter. Da andere Kombinationen mit Quecksilber ein solches Verhalten nicht erkennen lassen, darf man schließen, daß es vom Amalgam herrühre. Versuche, welche auf Veranlassung des Verfassers ENGLISCH ausführte, ergeben nun in der Tat ein überraschendes Parallellaufen von de/dt

[1] J. VIOLLE, C. R. **89**. 702. 1879. — [2] A. KLEINER, Beibl. **19**. 440. 1895.

und dw/dt, wenn w der Widerstand des Amalgams bedeutet. Innerhalb des charakteristischen Gebiets ist nahezu

$$\frac{de}{dt} = k \cdot \frac{dw}{dt} \quad .$$

Liegt darin auch die Andeutung einer Beziehung ausgesprochen, so entbehrt sie doch offenbar noch der Allgemeinheit.[1] Natürlich könnte nur die Differenz von dw/dt für beide Leiter entscheidend sein; dieser einfachen Annahme widersprechen andere Tatsachen; man müßte daher an die kompliziertere Form

$$\frac{de}{dt} = k_1 \frac{dw_1}{dt} - k_2 \frac{dw_2}{dt}$$

denken und annehmen, daß das zweite Glied im speziellen Falle klein oder nahezu konstant sei. Bestimmt man den Faktor k_1, indem man unter w den absoluten Widerstand von 1 cm^3 versteht, so ergibt sich derselbe zu rund $100\,[G^{1/2}\,C^{-1/2}\,S^{-1}]$. Es wird die weitere Aufgabe sein, diesen Faktor und seine Dimension zu deuten.

Bezüglich des THOMSON-Effekts schließt BIDWELL[2], daß er proportional sei dem Produkt aus der spezifischen Wärme in den spezifischen Widerstand minus der mit einer Konstanten multiplizierten Ausdehnung.

Einen Versuch in anderer Richtung hat P. BACHMETJEW[3] gemacht. Ordnet man die Elemente, wie in dem periodischen System, nach ihren Atomgewichten, so findet er, daß in den meisten Fällen der Thermostrom je zweimal nach links, dann zweimal nach rechts, dann wieder zweimal nach links geht u. s. w., z. B. wenn wir aus der Mitte der Reihe Elemente herausgreifen (wo möglichst Beobachtungen vorliegen):



Nur in wenigen Fällen stimmt die Regel nicht; natürlich können Verunreinigungen dabei vorliegen. Man hat dagegen hervorgehoben, daß die thermoelektrische Kraft ihr Zeichen oft mit der Temperatur ändere. Natürlich wird ohne ausgedehnte weitere Untersuchungen an reinen Stoffen, für welche BACHMETJEW auch Material ansammelt, eine Entscheidung nicht möglich sein.

Auch die Ströme, welche die einzelnen Elemente liefern, wenn man einen gedehnten Draht mit einem nicht gedehnten aus demselben Metalle thermoelektrisch kombiniert, lassen sich nach BACHMETJEW in das Schema einfügen. Die kleinen Pfeile bedeuten die Richtung der Kraft des Elements im normalen Zustand gegen dasselbe im gedehnten Zustand. Sie gehen immer gegen die großen (gefiederten) Pfeile. Es wäre die Deutung nahegelegen, daß die Molekulargewichte entscheidend seien und die mechanische Änderung, ebenso wie Temperaturerhöhung, die Zahl der Atome im Molekül ändere, was, ebenso wie es durch die Änderung der Dampfdichte angedeutet wird, kontinuierlich erfolgen würde. Zu dem Schlusse, daß auch die grob mechanischen Änderungen, wie Zug, Biegung, Härten, Anlassen u. s. w. mit intermolekularen, also gewissermaßen chemischen Vorgängen verbunden sind, war auch der Verfasser von seinen Untersuchungen hergekommen.

---

[1] S. BIDWELL, Proc. Roy. Soc. **37**. 25. 1884; Beibl. **9**. 53. 1885. — [2] Vgl. auch M. BELLATI und S. LUSSANA, Beibl. **12**. 268. 1888, welche bei Selensilber etwas ähnliches fanden, dagegen bei Selenkupfer keinen solchen Parallelismus. — [3] P. BACHMETJEW, EXNERS Repertorium **26**. 705. 1890.

21. Bezüglich der weiteren theoretischen Spekulationen und Hypothesen verweisen wir auf die Abhandlungen. W. WEBER[1] geht aus von der Vorstellung, daß die Elektrizität in Leitern im Zustand AMPÈREscher Molekularströme sich befinde und daher die Wärmeenergie des Leiters identisch sei mit der Bewegungsenergie der AMPÈREschen Ströme. Wenn nun auch Temperaturgleichheit an gewisse Verhältnisse in der Stärke und Beschaffenheit der AMPÈREschen Ströme in zwei Leitern gebunden ist, so können doch im einen Körper größere Massen von Elektrizität mit geringerer Geschwindigkeit, im anderen kleinere Massen mit größerer Geschwindigkeit sich bewegen. Wenn nun ein Strom die Kontaktstelle zweier Leiter passiert und etwa aus demjenigen kommt, wo die Elektrizität mit geringerer Geschwindigkeit sich bewegt, so kommt dieser in die erste Schicht des zweiten Leiters eindringenden Elektrizität eine geringere lebendige Kraft zu. Die aus der ersten Schicht des zweiten Leiters in die folgende transportierte Elektrizitätsmenge repräsentiert eine größere lebendige Kraft, d. h. der zweite Leiter gibt an der Kontaktstelle mehr lebendige Kraft ab als er empfängt — es tritt eine Abnahme der Temperatur ein. So würde sich der PELTIER-Effekt erklären. Aus den gleichen Anschauungen leitet er auch die thermoelektrische Kraft ab.

F. KOHLRAUSCH[2] macht die Annahme, daß jeder Wärmestrom von einem elektrischen begleitet sei und umgekehrt. Beide stehen in einem von der Natur des Leiters abhängigen Verhältnis. Die wärmebewegende Kraft des Stromes ist proportional der elektromotorischen Kraft des Wärmestromes in demselben Körper angenommen (wegen der Proportionalität zwischen Wärme- und Elektrizitätsleitung). Diese Annahme führt zu ähnlichen Schlüssen wie THOMSONS Theorie. Gegen die KOHLRAUSCHsche Hypothese sind Bedenken namentlich von BUDDE[3] erhoben worden.

LODGE[4] geht aus von der Vorstellung, daß durch die Schwingungen der Moleküle eine elektromotorische Kraft erzeugt werde, die einen Strom hervorrufe.

Eine große Reihe theoretischer Untersuchungen suchen das Unbefriedigende der THOMSONschen Theorie, daß nur ein Teil der wirklichen Vorgänge umkehrbar ist, zu umgehen (LORENTZ[5], BUDDE, LORBERG, PARKER). Andere gehen von den allgemeinsten Annahmen aus (DUHEM) und nehmen Rücksicht darauf, wie die nicht umkehrbaren Prozesse die anderen beeinflussen können (BOLTZMANN), wieder andere suchen von den einfachsten Annahmen aus die Konsequenzen zu ziehen (PLANCK). Zunächst scheinen uns aber doch, solange nicht vielleicht durch ganz neue Erscheinungen der Weg zu einer plausiblen Vorstellung gebahnt wird, systematische Untersuchungen an gut charakterisiertem Material (flüssigen metallischen Leitern) zu fehlen.

---

[1] W. WEBER, Elektrodyn. Maßbestimmungen (Abh. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss.) **10**. 1871. — [2] F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **156**. 601. 1875. — [3] E. BUDDE, WIED. Ann. **21**. 277. 1884. Dagegen F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **23**. 477. 1884. — [4] G. LODGE, Phil. Mag. (5) **2**. 524. 1876. — [5] LORENTZ setzt die ganze Energie U eines Körpers $U = U' + \frac{1}{2} E \varphi$, wenn E die elektrische Ladung, φ sein Potential bedeutet. Dabei wird aber U' auch noch als Funktion der Elektrisierung betrachtet. Er leitet daraus den folgenden Schluß ab: Ist die Potentialdifferenz zweier Metalle nicht lineare Funktion der Temperatur, so ist $\frac{\partial^2 U'}{\partial E \partial T} \gtrless 0$, woraus folgt, daß $\frac{\partial U'}{\partial T}$, d. h. die Wärmekapazität des Körpers von seiner Ladung abhängig ist; und zwar wird sie je nach dem Vorzeichen derselben in entgegengesetztem Sinne beeinflußt. BUDDE unterscheidet wieder zwischen $\frac{\partial U'i}{\partial E}$ und $\frac{\partial U'\omega}{\partial E}$, wo der Index i sich auf Elektrizität im Innern, der Index ω sich auf solche an der Oberfläche bezieht; der erstere Quotient ist nur von der Natur des Leiters, der letztere auch vom umgebenden Medium abhängig zu denken. — PLANCK führt den Begriff der elektrischen Entropie ein. Betreffs des näheren muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden.

L. BOLTZMANN, Wien. Ber. **96.** 2 Abtlg., p. 1258. 1887. — P. DUHEM, Ann. de l'école normale (3) **2.** 263—302. 405—424. 1885. — H. A. LORENTZ, Arch. Néerl. **20.** 129. 1885. — P. DUHEM, C. R. **104.** 1606. 1887; Beibl. **11.** 726. 1887. — E. BUDDE, WIED. Ann. **30.** 664. 1887 (im Anschluß an die Arbeit von LORENTZ). — H. LORBERG, WIED. Ann. **34.** 662. 736. 1888. — J. PARKER, Phil. Mag. (5) **26.** 353; **27.** 72. — H. A. LORENTZ, WIED. Ann. **36.** 593. 1889. — M. PLANCK, WIED. Ann. **36.** 624. 1889.

22. E. RIECKE[1] setzt voraus, daß in dem Raume zwischen den ponderabelen Molekülen des Körpers positive und negative Teilchen sich in Bewegung befinden. Dabei kann ein Teil derselben, etwa der positiven an die Moleküle gebunden sein, so daß die Zahl der beweglichen negativen Teilchen diejenige der beweglichen positiven übertreffen würde. Den Teilchen wird gleichzeitig eine ponderabele Masse und eine der Wurzel aus der absoluten Temperatur nahezu proportionale Geschwindigkeit beigelegt. Daher ist in einem ungleich temperierten Metall der Wärmestrom das Maß für die übertragene kinetische Energie; mit ihm ist eine elektrische Strömung verknüpft und, wie RIECKE zeigt, ist diese Beziehung reziprok. RIECKE leitet aus Betrachtungen, ähnlich denen der kinetischen Gastheorie, die Proportionalität der beiden Strömungen ab, ferner die PELTIER- und THOMSON-Wärme; die Vergleichung mit den Beobachtungen gibt keine sehr vollkommene Übereinstimmung[2]; er verknüpft damit auch den thermomagnetischen und den HALL-Effekt: Die beweglichen elektrischen Teilchen können als identisch mit den in den Kathoden- bezw. Kanalstrahlen vorhandenen betrachtet werden. Bezüglich der letzteren macht RIECKE die Annahme, daß sie nichts anderes sind als die positiven Ionen der betreffenden Metallelektrode. RIECKE folgert z. B., daß man sich nur einen äußerst kleinen Bruchteil der Wismutatome im Zustande frei beweglicher Ionen zu denken habe. Er hat aber diese Annahme, daß es sich um Transport der Ladungen durch Metallionen handeln könne, auf Grund von Versuchen später vollständig ausgeschlossen. Er zeigte[3], daß eine Elektrizitätsmenge, welche über 1 kg Kupfer aus einem Elektrolyten würde ausgeschieden haben, keine wägbare Änderung in durchströmten Metallstücken hervorbrachte

Die Betrachtungen RIECKEs sind fortgesetzt, durch spezielle Annahmen vereinfacht und damit gleichzeitig dem Vergleich mit den Tatsachen näher gerückt worden durch P. DRUDE.[4] Er setzt im allgemeinen beliebig viel Gattungen von frei beweglichen Kernen (Elektronen) voraus, welche verschiedene Ladungen e_1, e_2, e_3 und verschiedene (aber vielleicht nur scheinbare) Massen m_1, m_2 u. s. w. haben können. Er setzt ferner

$$\tfrac{1}{2} m_1 u_1^2 = \tfrac{1}{2} m_2 u_2^2 = \ldots \alpha T$$

und bestimmt α direkt aus der Gleichung der kinetischen Gastheorie. Dieses Vorgehen bedingt wohl wesentlich den Fortschritt, welchen DRUDE erreicht. Die Elektronen üben also nach seiner Vorstellung einen aus Masse, Geschwindigkeit und Zahl pro Volumeinheit bestimmten Druck aus. Taucht ein Metall in einen Elektrolyten, so wird die kinetische Energie der Elektronen dieselbe wie die der Ionen im Elektrolyten. Im übrigen wird aber keine Beziehung des Elektronendruckes zu einem äußeren angenommen. Der Verfasser glaubt auf diese stillschweigende Einschränkung besonders hinweisen zu sollen, weil eine Erweiterung in diesem Sinne vielleicht die — namentlich von ÄCKERLEIN neuerdings genau

[1] E. RIECKE, WIED. Ann. **66.** 353—389. 545—581. 1199—1200. 1898. — [2] Vgl. dazu l. c. p. 1199. — [3] E. RIECKE, Phys. Ztschr. **2.** 639. 1901. — [4] P. DRUDE, Ann. d. Phys. (4) **1.** 566—613; **3.** 369—402. 1900. Vgl. dazu eine gewisse Unsicherheiten umgehende und vereinfachte Behandlung von REINGANUM, Ann. d. Phys. **2.** 398. 1900, der wir in der Darstellung teilweise folgten. Ferner bezüglich des Verhältnisses beider Darstellungen E. RIECKE, Ann. d. Phys. (4) **2.** 835. 1900. RIECKE rechnet nur mit den Stößen der Ionen gegen die neutralen Moleküle des Metalles, DRUDE mit denen der Ionen untereinander. Vgl. endlich eine Korrektur, welche gleichzeitig einen besseren Anschluß der DRUDEschen an die RIECKEsche Theorie ergibt, von P. DRUDE, Ann. d. Phys. **7.** 687. 1902.

untersuchten — Zerstäubungen von stromdurchflossenen Leitern mit umfassen würde.

Aus der DRUDEschen Theorie folgt für das Verhältnis der Leitfähigkeiten des Metalls für Wärme $\varkappa$ und desjenigen für Elektrizität σ

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{4}{3}\left(\frac{\alpha}{e}\right)^2 \cdot T \quad ,$$

wenn e die Ladung eines Elektrons in elektrostatischem Maße bedeutet. Dabei ist

$$\tfrac{1}{2} m_e u_e^2 = \alpha T \quad ,$$

wenn m_e und u_e Masse und Geschwindigkeit des Elektrons bedeuten. Setzt man nun nach DRUDES Grundhypothese

$$m_e u_e^2 = m_H u_H^2 \quad ,$$

wo m_H und u_H Masse und Geschwindigkeit eines Moleküls gasförmigen Wasserstoffs von gleicher Temperatur bedeutet, so ergibt sich aus der Gastheorie für $T = 291$

$$u_H^2 = 3{,}6 \cdot 10^{10} \left(\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)^2 \quad ,$$

ferner aus der Elektrolyse

$$\frac{2e}{m_H} = 9{,}6 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ elektrost. Einst.}$$

und daraus

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = 0{,}71 \cdot 10^{-10} \quad ,$$

was mit der Erfahrung gut übereinstimmt.

DRUDE überträgt die Resultate der kinetischen Gastheorie (freie Weglänge, Diffusionsgleichung u. s. w.) direkt auf sein Problem; wenn ein elektrisches Feld vorhanden ist, so müssen die von ihm herrührenden Kräfte für die Bewegung berücksichtigt werden. Er unterscheidet die Fälle, wo nur eine oder mehrere Kerngattungen vorhanden sind, wo die Zahl derselben von der Temperatur unabhängig sind oder mit derselben varriieren; damit treten Verschiedenheiten ein, z. B. bildet sich in einem Körper, dessen Kernzahl von der Temperatur nicht beeinflußt ist, mit dem Temperaturgefälle kein Potentialgefälle aus (dies wäre also bei Blei der Fall). An diese Stelle erinnert DRUDES Theorie etwas an die — von einer anderen Anschauung ausgehende — Darstellung des Verfassers.[1] Bezüglich der sehr umfassenden Einzelresultate (auch thermomagnetische Effekte, optisches Verhalten — welches zur Notwendigkeit führt, auch isolierende, d. h. an bestimmte Orte gebundene Elektronen anzunehmen), welche Vergleichungen mit der Erfahrung möglich und wünschenswert machen, muß auf das Original verwiesen werden.

23. In sehr allgemeiner Weise rechnet W. VOIGT.[2] Er wendet die Energiegleichung auf ein Volumelement an; bezeichnet ε die auf die Volumeinheit bezogene Energie, $d\varepsilon$ deren Änderung, welche eintritt durch Zufuhr von Arbeit $d'\alpha$ und von — in mechanischem Maße gemessener — Wärme $d'\omega$, so ist allgemein $d\varepsilon = d'\alpha + d'\omega$ und für stationären Zustand

$$o = \frac{d'\alpha}{dt} + \frac{d'\omega}{dt} \quad .$$

[1] F. BRAUN, WIED. Ann. **50**. 111. 1893. — [2] W. VOIGT, Göttinger Nachrichten 1895; reproduziert in WIED. Ann. **67**. 707. 1899.

Für das Volumelement eines inhomogen temperierten Körpers gilt dies aber nicht, wie die Erfahrung zeigt; denn in einem solchen findet die Arbeit der elektromotorischen Kräfte nicht ihre vollständige Kompensation durch die in demselben Volumelement auftretende Wärmeentwickelung. Die Energie muß daher in diesem Falle noch durch irgend eine andere Größe (β) beeinflußt werden können, d. h.

$$d\varepsilon = d'\alpha + d'\beta + d'\omega$$

und für stationären Zustand

$$o = \frac{d'\alpha}{dt} + \frac{d'\beta}{dt} + \frac{d'\omega}{dt} \quad .$$

Es sollen nun die Vorgänge als **umkehrbar** vorausgesetzt werden; daher

$$\frac{d'\omega}{dt} = T\frac{\partial \eta}{\partial t} \quad ,$$

wenn η die — wie alle anderen Größen — auf die Volumeinheit bezogene Entropie, t die Zeit, T absolute Temperatur bedeutet.

Findet im Volumelement eine elektrische Strömung statt mit den Komponenten u, v, w, welche unter dem Einfluß von — mit den thermischen Vorgängen umkehrbar verbundener — elektrischer Kraft stehen, deren Komponenten X, Y, Z sind, so leitet sich für die „fremde" Energie β' ab:

$$-\beta' = Xu + Yv + Zw + T\frac{\partial \eta}{\partial \tau} \quad .$$

Setzt man

$$\beta' + T\frac{\partial \eta}{\partial t} = -\xi' = -(Xu + Yv + Zw) \quad ,$$

so wird ξ' ein Analogon zum thermodynamischen Potential und zwar

$$\frac{\partial \xi'}{\partial u} = X \qquad \frac{\partial \xi'}{\partial v} = Y \qquad \frac{\partial \xi'}{\partial w} = Z \qquad \frac{\partial \xi'}{\partial T} = -\frac{\partial \eta}{\partial t} \quad .$$

Diese Formeln drücken Vorgänge aus, die von dem absoluten Wert der Temperatur an der betrachteten Stelle abhängen. Um zu Erscheinungen zu gelangen, die durch die **Temperaturgefälle** bestimmt werden, muß man die Betrachtung durch die Annahme erweitern, daß nicht nur den **Volumina**, sondern auch den sie begrenzenden **Oberflächen** Entropie eigen ist — eine Annahme, die den in der Thermoelektrizität auftretenden flächenhaften Wärmewirkungen (Peltier-Effekten) entspricht.

Die Verfolgung dieses Gedankens führt zu folgenden Endformeln: ξ', das thermodynamische Potential des thermisch-elektrischen Vorganges, eine Funktion von u, v, w, von T, $\partial T/\partial x = T_x$, $\partial T/\partial y = T_y$, $\partial T/\partial z = T_z$ bestimmt die thermoelektrischen Kraftkomponenten durch die Beziehungen

$$X = \frac{\partial \xi'}{\partial u} \quad , \qquad Y = \frac{\partial \xi'}{\partial v} \quad , \qquad Z = \frac{\partial \xi'}{\partial w'} \quad ,$$

die **räumliche** Wärmeabsorption. w' durch

$$w' = -\left(\frac{\partial \xi'}{\partial T} T + \frac{\partial \xi'}{\partial T_x} T_x + \frac{\partial \xi'}{\partial T_y} T_y + \frac{\partial \xi'}{\partial T_z} T_z\right) \quad ,$$

die **flächenhafte** Wärmeabsorption ω'_{hi} in der Grenze zweier Medien (h) und (i) durch

$$w'_{hi} = \overline{T}\left[\left(\frac{\overline{\partial \xi_h'}}{\partial T_x}\cos(n_h, x) + \cdots\right) + \left(\frac{\overline{\partial \xi_i}}{\partial T_x}\cos(n_i, x) + \cdots\right)\right] \quad ,$$

wobei n_h, n_i die äußeren Normalen auf dem Körper (h) und (i) bezeichnen.

Die Bestimmung von ξ' hat die Erfahrung zu geben. Sind die elektromotorischen Kräfte von der Strömung unabhängig, so muß ξ' in u, v, w linear sein; ist das Temperaturgefälle ohne Einfluß auf die PELTIER-Wirkung, so darf auch T_x, T_y, T_z nur linear vorkommen. Innerhalb dieser Annahmen ist der allgemeinste Ansatz

$$\xi' = T_x(u\Theta_{11}' + v\Theta_{12}' + w\Theta_{13}') + T_y(u\Theta_{21}' + v\Theta_{22}' + w\Theta_{23}') \\ + T_z(u\Theta_{31}' + v\Theta_{32}' + w\Theta_{33}') \quad ,$$

in dem die Θ_{hk}' Funktionen der Temperatur und der Substanz sind, also in inhomogenen Körpern mit dem Ort variieren.

In homogenen Körpern fällt letzteres weg; setzt man hier

$$\Theta_{hk}' = \frac{d\Theta_{hk}}{dT} \quad ,$$

so wird

$$\xi' = u\left(\frac{\partial \Theta_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{21}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{31}}{\partial z}\right) + v\left(\frac{\partial \Theta_{12}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{22}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{32}}{\partial z}\right) \\ + w\left(\frac{\partial \Theta_{13}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{23}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{33}}{\partial z}\right) \quad .$$

Dieser Ansatz liefert alle die bekannten Gesetze über die thermoelektrischen Kräfte, über PELTIER- und THOMSON-Wärme, sowohl für isotrope, wie für anisotrope Medien, und klärt zugleich den Anteil der einzelnen Volumelemente an diesen Vorgängen, insbesondere auch das Zustandekommen der von THOMSON eingeführten Konvektion der Wärme durch den elektrischen Strom auf. Die letztere steht im Zusammenhang mit der oben eingeführten Größe β', nämlich mit der in anderer Form als Arbeit und Leitungswärme dem Volumenelement zufließenden Energie.

24. C. LIEBENOW[1] teilt Betrachtungen über die Theorie der Thermokette mit, welche etwa auf das Folgende herauskommen: Er denkt sich einen Metallstab an jedem Ende auf den bezw. sehr wenig verschiedenen Temperaturen T und t gehalten (etwa durch Verbindung mit großen Massen desselben Stoffes, welche gleichzeitig als Kondensatoren wirken sollen). Es geht dann pro Sekunde eine Wärmemenge durch den Stab

(1) $$Q = L \cdot \frac{u}{s}(T - t) \quad ,$$

wenn L seine spezifische Wärmeleitung, u seinen Querschnitt, s seine Länge bedeutet. Diese Wärme tritt bei T ein und nahezu ebensoviel (q) bei t aus. Q und q sind aber nicht genau gleich. Ihre Differenz werde in elektrische Arbeit verwandelt; es werde im Metallstab (wie dies realisierbar ist, sei eine Frage für sich) ein Strom J und eine Potentialdifferenz E hervorgebracht. Günstigsten Falles kann dann sein

$$EJ = Q - q \quad , \qquad \text{wobei} \quad \frac{Q}{T} = \frac{q}{t} \quad .$$

[1] C. LIEBENOW, WIED. Ann. 68. 316. 1899.

Denkt man diese elektrische Energie im Metallstück vom Widerstande r in Joulesche Wärme verwandelt, so ist

$$(2) \qquad Q - q = \frac{E^2}{r} = \frac{u}{s} \cdot \frac{E^2}{R} \quad ,$$

wenn R den spezifischen Widerstand von 1 cm³ bedeutet. Daher aus (1) und (2)

$$(3) \qquad E^2 = \frac{L \cdot R}{T} (T - t)^2 \quad .$$

Auf Grund dieser Rechnungen — deren physikalische Interpretation dem Verfasser unklar ist[1] — nimmt nun Liebenow an, daß aus dem nach Gleichung (3) berechneten E sich die thermoelektrische Kraft eines Elementes berechne. Besteht dasselbe aus den beiden Metallen A und B, so rechnet er die E für beide Metalle aus (E_a und E_b) und die Summe oder Differenz derselben — je nachdem in beiden Metallen der elektrische Strom mit dem Wärmestrom fließt oder in dem einen entgegengesetzt, worüber die Erfahrung entscheiden muß — gibt die Kraft dieser Thermokette.

Zur Erklärung des Peltier-Effekts nimmt er an, daß mit der elektrischen, im Leiter A konsumierten Energie, auch wieder umgekehrt die Erzeugung einer Wärmemenge Q — deren größter Teil doch im umgekehrten Falle durch kalorische Leitung sich fortbewegt — an der Stelle T entstehe, was auf die bekannte Claususssche Beziehung führt, welche u. a. durch H. Jahn[2] bestätigt ist.

25. Auf Grund seiner erweiterten thermodynamischen Gleichungen kommt O. Wiedeburg[3] zu Formeln, welche einerseits die bekannten experimentellen Resultate geben, andererseits sich an die verschiedenen Darstellungen von F. Kohlrausch, C. Neumann, W. Voigt u. s. w. anschließen lassen. Wesentlich ist den Formeln, daß eine Strömung einer Größe (Wärme oder Elektrizität) nicht nur bedingt ist durch das „Gefälle" der ihr entsprechenden Intensität, sondern auch durch ein solches der fremden. Dadurch ist die Überleitung zu den anderen Auffassungen gegeben.

26. Einen Versuch, die Thermoelektrizität auf anderem Wege anzugehen, indem er Beziehungen zur Dampfspannung sucht, macht A. H. Bucherer[4]; doch ist derselbe — da ein Analogon zum Faradayschen Gesetz fehlt — auf Hypothesen angewiesen.

III. Einige numerische Angaben.

27. Nach Matthiessen[5] sind, die elektromotorische Kraft zwischen reinem Silber und Kupfer = 1 gesetzt, die thermoelektrischen Kräfte gegen Silber:

Wismut (käuflich, gepreßter Draht)	+ 35,81	Palladium (hart)	3,56
Wismut (rein)	32,91	Natrium	3,09
Wismutkristall (axial)[6]	24,59	Quecksilber	2,52
Wismutkristall (äquatorial)[7]	17,17	Aluminium (hart)[8]	1,82
Kobalt Nr. 1 (gepreßt)[9]	8,98	Magnesium (gepreßt)[9]	1,17
Kalium	5,49	Blei (rein)	1,03
Argentan (hart)	5,24	Zinn (rein, gepreßt)	+ 1,00
Nickel (eisenhaltig)	5,02	Kupfer Nr. 1 (käuflich)	+ 1,00
Kobalt Nr. 2	3,75	Kupfer Nr. 2 (käuflich)	+ 0,92

[1] Vgl. auch W. Voigt, ibid. **69.** 706. 1899; dagegen wieder C. Liebenow, Ann. d. Phys. (4) **2.** 636. 1900. — [2] H. Jahn, Wied. Ann. **34.** 768. 1888. — [3] O. Wiedeburg, Ann. d. Phys. (4) **1.** 758. 1900. — [4] A. H. Bucherer, Grundzüge der thermodynamischen Theorie elektromotorischer Kräfte. Freiberg, Craz und Gerlach, 1897. — [5] L. Matthiessen, Pogg. Ann. **103.** 412. 1858. — [6] Spaltungsebene in Richtung des Stromes. — [7] Spaltungsebene senkrecht zur Richtung des Stromes. Vgl. auch Svanberg, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **3.** 153. 1853. — [8] 2,34 Si; 5,89 Fe; 91,77 % Al. — [9] Gepreßt immer für durch „Pressen hergestellten Draht".

Platin (käuflich)	+ 0,72	Arsen (rein)	− 3,83
Gold (rein, hart)	+ 0,61	Calcium (gepreßt)	− 4,26
Iridium	+ 0,16	Eisen (Klavierdraht Nr. 4)	− 5,22
Antimon (rein, gepreßt)	+ 0,04	Antimon (axial)	− 6,96
Silber (rein, hart)	+ 0,00	Antimon (äquatorial)	− 9,43
Gaskohle	− 0,06	Roter Phosphor	− 9,60
Zink (rein, gepreßt)	− 0,21	Antimon (rein, gegossen)	− 9,87
Kupfer (galvanoplastisch)	− 0,24	12 Teile Wismut, 1 Teil Zinn	− 13,67
Kadmium (rein)	− 0,33	2 Teile Antimon, 1 Teil Zink	− 22,70
Antimon (käuflich, gepreßt)	− 1,90	Tellur	− 179,80
Strontium (gepreßt)	− 2,03	Selen	− 290,00
Lithium (gepreßt)	− 3,77		

Die Temperaturen lagen etwa zwischen 4^0 und 40^0 C. Zur Reduktion auf absolutes Maß macht MATTHIESSEN die Angabe, daß ein aus Kupfer Nr. 1 und Argentan gebildetes Thermoelement, dessen Temperaturen bezw. 7^0 und 25^0 C. waren, in WEBERschem Maße die elektromotorische Kraft $18{,}4 \cdot 10^6$ (mgr, mm, sec), d. h. 184 Mikrovolt besaß.

28. E. BECQUERELS Bestimmungen. Seine Zahlen beziehen sich auf den Fall, daß die eine Lötstelle 0^0, die andere 100^0 C. hat. Er verglich sie mit einem Bi/Sb-Element; seine elektromotorische Kraft (0^0 und 100^0) war gleich 0,004826 Daniell. Das Vorzeichen + heißt wieder, daß der Strom zum mit + bezeichneten Körper durch die erwärmte Stelle fließt.

Antimonlegierungen (mit Kupfer kombiniert).

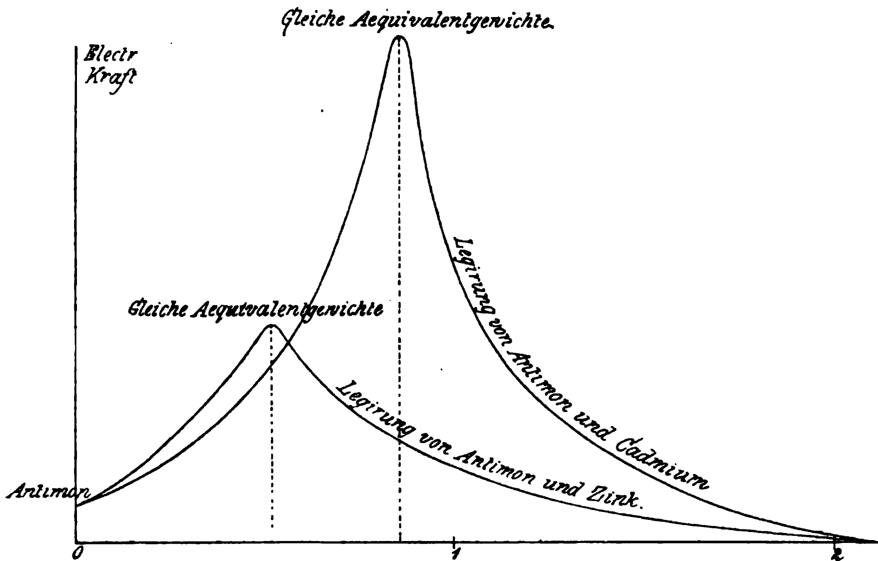
		Daniell = 1000 gesetzt
Antimon 806, Kadmium 696	gleiche Äquivalente; sehr brüchig	+ 21,41
Antimon 4, Kadmium 2, Zink 1	sehr brüchig	+ 13,80
Antimon 806, Kadmium 696, $^1/_{10}$ der Mischung Wismut	résistant	+ 13,00
Antimon 806, Zink 406	gleiche Äquivalente; brüchig	+ 9,02
Antimon 806, Zink 406, $^1/_{10}$ der Mischung Wismut	résistant[1]	+ 7,75
Antimon 4, Kadmium 2, Blei 1, Zink 1	ein wenig brüchig	+ 7,31
Antimon 4, Kadmium 2, Zink 1, Zinn 1	assez résistant	+ 4,52
Antimon 2, Zink 1, Zinn 1	assez résistant	+ 4,23
Antimon 12, Kadmium 10, Zink 8		+ 3,45
Antimon 10, Tellur 1		+ 1,14
Antimon 10, Wismut 1	Antimon 10, Natrium 1 gibt ungefähr gleichen Wert	+ 1,00
Antimon 4, Eisen 1	sehr hart und schmelzbar	+ 0,41
Antimon 8, Magnesium 1		+ 0,31
Antimon 8, Blei 1		+ 0,14

[1] Als BECQUERELsches Antimon bezeichnet.

Wismutlegierungen (mit Kupfer kombiniert).

	Daniell = 1000 gesetzt
Wismut	− 8,91
Wismut 2, Antimon 1	− 2,95
Wismut 4, Antimon 1	− 4,63
Wismut 8, Antimon 1	− 5,73
Wismut 10, Antimon 1	− 6,20[1]
Wismut 12, Antimon 1	− 6,08
Wismut 2, Zinn 1	+ 0,74
Wismut 10, Selen 1	− 2,11
Wismut 12, Zink 1	− 2,73
Wismut 12, Arsen 1	− 4,22
Wismut und Schwefelwismut zu gleichen Teilen zusammengeschmolzen	− 6,19

Interessant und der Verfolgung wert sind die Beobachtungen, daß die thermoelektrische Kraft von Legierungen bei kontinuierlich wechselnder Zusammen-



Figur 258.

setzung ein Maximum erreicht, sobald beide Stoffe nach gleichen Äquivalentverhältnissen gemischt sind.[2] Figur 258 erläutert dies; als Abszisse ist das Verhältnis der Metallgewichte aufgetragen.

Sehr große Kräfte geben die Schwefelmetalle; sie sind aber je nach ihrer Behandlungsweise sehr variabel; im besten Zustande würden, mit Neusilber kombiniert, bei 100° Temperaturdifferenz 29 Elemente = 1 Daniell sein.

Einige andere Zahlen sind (gegen Kupfer):

		Daniell = 1000 gesetzt
Tellur		+ 39,95
Schwefelkupfer (Sulfür)	Maximum	+ 32,7
	Mittel	+ 18,3

[1] Als BECQUERELS Wismut bezeichnet. — [2] E. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (4) 8. 408. 1866; vgl. auch u. a. ROLLMANN, Pogg. Ann. 83. 77; 84. 275. 1851; 89. 90. 1853.

(Fortsetzung.)

	Daniell = 1000 gesetzt
Eisen, gewöhnliches	+ 0,95
Silber	+ 0,03
Blei	− 0,19
Quecksilber	− 0,48
Nickel	− 1,68
Kobalt	− 2,24
BECQUERELS Wismut	− 6,20

Bezüglich weiterer Zahlen müssen wir auf WIEDEMANNS Galvanismus und die dort angeführte Literatur verweisen. Sie verlieren sich in zuviel Einzelheiten.

Weitere Literatur: R. BUNSEN, POGG. Ann. **123.** 505. 1864 (Pyrolusit steht über dem Wismut und natürlicher Kupferkies noch weit über dem Pyrolusit; Pyrolusit/Pt kann bis auf $^1/_{10}$ Volt gebracht werden. — W. FLIGHT, Phil. Mag. (4) **30.** 337. 1865 prüft qualitativ eine große Zahl von Mineralien und ordnet sie in eine Reihe. Geschmolzener Kupferglanz liegt jenseits des Tellurs. — SCHRAUF u. DANA, Abh. Wien. Akad. d. Wiss. (21) **69.** 142. 1874 (Untersuchung einer großen Zahl von Mineralien; man findet oft Plus- und Minusstellen in scheinbar regellosester Folge auf einem Kristall z. B. Pyrit wechseln; in anderen Fällen wieder große Regelmäßigkeit; das Innere und die Oberfläche verhalten sich gleich, wieder in anderen kommt man aus einer positiven Schicht zu einem negativen Kern; eine Beziehung zu Hemiedrie ist nicht erkennbar, dagegen scheint einem Wechsel des thermoelektrischen Verhaltens stets ein Wechsel der chemischen Bestandteile, jedenfalls immer — in den konstatierbaren Fällen — eine Veränderung der Dichte zu entsprechen). — A. CAMPBELL, Beibl. **13.** 820. 1889. WOODsches Metall zeigt beim Durchgang durch den Schmelzpunkt keine plötzliche Änderung der elektrischen Kraft; nur die Tangente scheint unstetig zu sein oder wenigstens rasch zu wechseln. Ähnliche Resultate hatte schon früher OBERMEYER und FRITZ-GERALD-MINARELLI bei anderen Metallen erhalten. — A. v. OBERMEYER, Wien. Ber. **66.** (2) 65. 1872. — FRITZGERALD-MINARELLI, Wien. Ber. **71.** (2) 694. 1875. — C. G. KNOTT, Proc. Roy. Soc. Edinb. **18.** 310—314; Beibl. **16.** 379. 1892. Thermoelektrische Kraft von Kobalt, Palladium und Wismut und Ermittelung der Konstanten im thermoelektrischen Diagramm (dE/dt). — C. G. KNOTT u. S. KIMURA, Beibl. **16.** 88. 1892. Einfluß der Dehnung auf die thermoelektrischen Eigenschaften des Eisens. Beide Koeffizienten im Diagramm ändern sich. — Dagegen findet A. BATTELLI, Beibl. **18.** 377. 1894 in Eisen und Nickel einen kaum nachweisbaren Einfluß von longitudinaler wie transversaler Magnetisierung auf den THOMSON-Effekt, wohl aber einen solchen auf den PELTIER-Effekt. Für gleiche longitudinale Magnetisierung ist er (in Eisen $2^1/_2$, in Nickel $1^1/_2$ mal) größer als für transversale. Die Kurven für die E.M.K. sind ähnlich den Magnetisierungskurven als Funktion der Feldstärke; auch Hysteresis zeigt sich, deren Gang aber nicht mit dem der magnetischen übereinstimmen soll. — Hysteresis findet sich bei Eisen auch für den Einfluß der Spannung auf die thermoelektrische Kraft. Vgl. auch CHASSAGNY, C. R. **116.** 977. 1893; Beibl. **18.** 597. 1894. — J. PARKER, Theorie der Kontakt- und Thermoelektrizität, Proc. Cambr. Phil. Soc. **7.** 5. 269—281; Beibl. **16.** 683. 1892. — Ferner K. TSURUTA, Beibl. **20.** 657. 1896. L. HOULLEVIGUE, Journ. de Phys. **5.** 53. 1896; Beibl. **20.** 1002. 1896 (Strom in einem Eisendraht, der in einem ungleichförmigen Feld sich befindet und welcher an einer Stelle erwärmt wird).

Eine gute Bestätigung der Darstellung als parabolische Funktion findet auch zwischen Temperaturen zwischen Null und 217° R. NOLL (WIED. Ann. **53.** 874. 1894) für eine größere Zahl (11) meist chemisch reiner Metalle.

Wärmewirkung des Stromes infolge des Widerstandes.

Von M. CANTOR.

1. RIESS[1] hat zuerst für die Entladung von Leydener Batterien gezeigt, daß die Erwärmung eines Drahtes bei gleicher Kapazität der Batterie dem Quadrate der entladenen Elektrizitätsmenge und dem Widerstande proportional ist (für verschiedene Dimensionen und eine große Anzahl verschiedener Metalle). JOULE[2] fand für den konstanten Strom der Kette, daß die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge proportional dem Quadrate der Stromstärke und dem Widerstande ist. Er nahm verschiedene Längen und Dicken von Kupferdraht, ferner Eisen und Quecksilber. E. BECQUEREL[3] und bald nach ihm LENZ[4] stellten genauere Messungen an; BOTTO[5] bestätigte die Folgerungen für spezielle Fälle. CLAUSIUS[6] behandelte die Wärmewirkung bei Entladung der Batterie nach dem Prinzip der Erhaltung der Energie und leitete das Erwärmungsgesetz für den Strom, gewöhnlich als JOULEsches Gesetz bezeichnet, theoretisch ab.

2. Setzt man voraus, daß durch die elektrische Strömung keine anderen als thermische und elektrische Veränderungen hervorgebracht werden, so muß nach dem genannten Prinzip

$$dQ = dU$$

sein, wenn dQ die Wärme, welche durch die elektrische Strömung hervorgebracht wird, dU die durch sie bedingte Abnahme der elektrischen Energie bedeutet und beide Größen in demselben Maße gemessen werden. Findet die Strömung in einem leitenden Drahte statt, welcher einen auf das Potential V geladenen Leiter von der Kapazität C mit der Erde verbindet, deren Potential $= 0$ angenommen wird, ist der Draht so lang und dünn, daß die Entladung in jedem Augenblick als stationär angesehen werden kann und kann schließlich die Kapazität des Drahtes gegen C vernachlässigt werden; so ist

$$U = \tfrac{1}{2} C V^2 \quad ,$$

$$i = -C \frac{dV}{dt} = \frac{V}{w} \quad ,$$

wenn i die Stromstärke, w den Widerstand des Drahtes bezeichnen, und es wird

$$dQ = -CV dV = i V dt = \frac{V^2}{w} dt = i^2 w dt \quad .$$

[1] P. T. RIESS, POGG. Ann. **40.** 342. 1837; **43.** 63. 1838. — [2] P. JOULE, Phil. Mag. **19.** 260. 1841. — [3] E. BECQUEREL, Ann. Chim. Phys. (3) **9.** 21. 1843. — [4] E. LENZ, POGG. Ann. **61.** 18. 1844. — [5] BOTTO, Arch. de l'Ectr. **5.** 1815. — [6] R. CLAUSIUS, POGG. Ann. **86.** 337. 1852; **87.** 415. 1852.

In der Zeiteinheit wird hiernach durch einen Strom von der konstanten Intensität i die Wärme $i^2 w$ entwickelt (JOULEsches Gesetz).

Die quantitative Beziehung zwischen der Intensität der Strömung und der durch jene verursachten Wärmeentwickelung erscheint als eine bloße Folge des Energieprinzips, ohne daß eine bestimmte Vorstellung über die Art, wie die Verwandlung der elektrischen Energie in Wärme erfolgt, zugrunde gelegt werden müßte.

Eine sehr interessante und auch fruchtbare Auffassung dieses Vorganges hat L. LORENZ[1] entdeckt; da dieselbe indes wesentlich von thermoelektrischen Erfahrungen ausgeht, so kann hier nur darauf verwiesen werden.

3. Nach dem JOULEschen Gesetz ist sowohl die Wärme, welche im ganzen Schließungskreise einer Säule von der gesamten elektromotorischen Kraft E, wie in den einzelnen Teilen derselben entsteht, zu berechnen. Finden Verzweigungen in dem Stromkreise statt, sind aber keine inneren elektromotorischen Kräfte in demselben enthalten, so ist die Wärmemenge ein Minimum, wenn die Ströme sich nach dem OHMschen Gesetz (KIRCHHOFFschen Regeln) verteilen, d. h. für jede andere Verteilung, wobei aber dieselbe Elektrizitätsmenge hindurchströmen soll, wäre die Wärmemenge größer. Experimentelle Bestimmungen der JOULEschen Wärme sind von QUINTUS ICILIUS[2], H. F. WEBER[3] und insbesondere von DIETERICI[4] mit großer Sorgfalt ausgeführt worden. Da das Verhältnis zwischen den elektrischen und mechanischen Größen als bekannt angesehen werden kann, so wird durch diese Versuche das mechanische Äquivalent der Wärme bestimmt (vgl. Artikel „Mechanisches Wärmeäquivalent").

4. Von der Wärmeentwickelung verschieden ist die Temperaturerhöhung; sie hängt von der Masse, der spezifischen Wärme, Ausstrahlung und sonstigen äußeren Wärmeabgabe ab. Daraus erklären sich die beim Glühen von Drähten beobachteten Erscheinungen; z. B. ein in einer Glocke befindlicher Draht fängt an stärker zu glühen, wenn man die Glocke evakuiert; er wird schwächer glühend in Wasserstoff als in Luft, weil ersterer die Wärme besser leitet.

Über die Gesetze des Glühens liegen Versuche vor von J. MÜLLER, ZOLLNER, GROVE[5]; ferner von CARDANI[6] u. a.

5. Auch für elektrolytische Leiter sind auf Strecken, in welchen der Strom keinerlei chemische Veränderungen (wozu auch Konzentrationsänderungen zu zählen sind) hervorbringt, die Voraussetzung von 2. erfüllt, so daß auch für solche eine dem JOULEschen Gesetz entsprechende Wärmeentwickelung aus dem Energieprinzip folgt. Allein die Versuche von JOULE und BECQUEREL erscheinen kaum ausreichend, dagegen hat später JAHN[7] gezeigt, daß die Wärmeentwickelung in $CuSO_4$, $ZnSO_3$ und $SbCl_3$ dem JOULEschen Gesetz entspricht. Weitere Versuche über galvanische Erwärmung von Elektrolyten hat ZIEGLER ausgeführt.[8]

6. Auf Wärmewirkungen des Stromes sind wohl die Beobachtungen zurückzuführen, nach welchen periodisch an- und absteigende Ströme einen Draht zum Tönen bringen.[9]

Nach HURMUCESCU[10] gerät ein horizontal gespannter Draht durch einen konstanten Strom in regelmäßige Schwingungen in einer vertikalen Ebene. Die Schwingungen sind um so rascher, je besser die Wärmeleitung des umgebenden Gases ist.

---

[1] L. LORENZ, WIED. Ann. **13.** 600. 1881. — [2] QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. **101.** 69. 1857. — [3] H. F. WEBER, Züricher Vierteljahrsschr. 1878; Beibl. **2.** 503. 1878. — [4] L. DIETERICI, WIED. Ann. **33.** 417. 1888. — [5] G. WIEDEMANN, Elektrizität I, §§ 462—469. 1883. — [6] P. CARDANI, Fortschr. d. Physik **48.** II. Abt. p. 611. 1892. — [7] H. JAHN, WIED. Ann. **25.** 49. 1885; **31.** 925. 1887. — [8] W. ZIEGLER, Fortschr. d. Physik **53.** II. Abt. p. 703. — [9] G. WIEDEMANN, Elektrizität II, § 470. — [10] D. HURMUCESCU, Fortschr. d. Physik **49.** II. Abt. p. 700.

Bei der Betrachtung des Einflusses, welchen der Stromdurchgang auf Länge, Elektrizität und Festigkeit von Drähten haben soll, macht sich die Stromwärme als Störung geltend.[1]

7. Mit der Wärmewirkung des Stromes im Zusammenhange steht die Erscheinung des Zerstäubens von Drähten und Kohlefäden, welche durch galvanische Ströme zum Glühen gebracht werden. Zuerst wurde diese Zerstäubung von NAHRWOLD[2] bemerkt, spätere Beobachtungen über diesen Gegenstand rühren von ELSTER und GEITEL[3], BERLINER[4], FLEMING[5], STARK[6], STEWART[7] her. Durch eine eingehende Untersuchung von G. AECKERLEIN[8] ist nachgewiesen worden, daß der Stromdurchgang eine notwendige Bedingung des Zerstäubens ist, während hohe Temperatur und Freiwerden der in den Drähten okkludierten Gase den Vorgang nur zu beschleunigen vermögen, daß aber rein thermisches Glühen, auch nicht in Verbindung mit gleichzeitiger starker Gasentwickelung und hohen negativen Ladungen, eine Zerstäubung zu bewirken vermag. Diese scheint vielmehr ein die Umwandlung der elektrischen Energie in Wärme begleitendes Phänomen zu sein.

8. HANKEL[9] hat die Verlängerung von Drähten durch die Stromwärme benutzt, um Stromstärken zu messen. Ein langer, vertikaler Draht ist oben an einem leicht beweglichen Wagebalken befestigt, unten endigt er in einer Klemmschraube. Die Drehungen des Wagebalkens werden mit Spiegel und Skala beobachtet. HERTZ[10] hat eine derartige sehr empfindliche Anordnung angewendet, um die Kontinuität von Gasentladungen zu untersuchen. Auf demselben Prinzip beruhen die von CARDEW konstruierten Hitzdrahtinstrumente, welche in der Technik vielfach Verwendung finden. PFAUNDLER[11] benutzt die in einem Draht entwickelte JOULEsche Wärme für die Bestimmung von spezifischen Wärmen.

Derartige Heizspiralen finden ferner Verwendung bei der Konstruktion von Thermostaten.

Sobald in einem stromdurchflossenen Draht die Temperaturverteilung stationär geworden ist, so ist die ausgegebene Wärmemenge gleich der durch elektrische Arbeit in ihm erzeugten. Man kann deshalb die erstere aus Stromstärke und Widerstand ermitteln und darauf genau und relativ bequeme Messungen des Ausstrahlungsvermögens und der Wärmeleitung des umgebenden Mittels gründen. Solche Bestimmungen hat SCHLEIERMACHER[12] ausgeführt. Auch von TERESCHIN[13] rühren ähnliche Untersuchungen her.

F. KOHLRAUSCH[14] hat zur Bestimmung der Wärmeleitung von Metallstäben eine Methode angegeben, bei welcher die galvanische Heizung der Stäbe benutzt wird.

Die Endflächen der stromdurchflossenen Stäbe werden auf konstanter Temperatur gehalten, so daß im stationären Zustand die Stromwärme an den Enden abgeleitet wird. Die nach dieser Methode von JAEGER und DIESSELHORST[15] sorgfältig ausgeführten Messungen haben sehr genaue Resultate ergeben.

9. Für die Praxis am wichtigsten ist die Anwendung, welche die galvanische Wärmeentwickelung zu Beleuchtungszwecken zur Konstruktion von Glühlampen und deren neueren Abarten der Nernstlampe und der von AUERschen Osmiumlampe gefunden hat. Durch JOULEsche Wärme werden hierbei Leiter

---

[1] G. WIEDEMANN, Elektrizität II, §§ 471—481. — [2] R. NAHRWOLD, WIED. Ann. **31.** 448. 1887. — [3] J. ELSTER u. H. GEITEL, ibid. **31.** 109. 1887. — [4] A. BERLINER, ibid. **33.** 289. 1888. — [5] J. A. FLEMING, Electrician **24.** 393. 417. 1890; Phil. Mag. (5) **42.** 52. 1896. — [6] T. STARK, WIED. Ann. **68.** 919. 931. 942. 1899. — [7] W. STEWART, ibid. **66.** 88. 1898. — [8] AECKERLEIN, Inaug.-Diss. Straßburg 1902. — [9] W. HANKEL, POGG. Ann. **75.** 206. 1848. — [10] H. HERTZ, WIED. Ann. **19.** 793. 1883. — [11] L. PFAUNDLER. Ber. Wien. Akad. d. Wiss. 1869. 1891. — [12] A. SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. **26.** 287. 1885; **34.** 623. 1888; **36.** 346. 1889. — [13] S. TERESCHIN, Fortschr. d. Physik. **49** II. 697. 1893. — [14] F. KOHLRAUSCH, DRUDEs Ann. **1.** 145. 1900. — [15] W. JAEGER u. H. DIESSELHORST, Wissensch. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt III. p. 269. 1900.

verschiedener Art: Kohlenfäden, Drähte von Osmium (auch Silizium und Bor) oder aus bestimmten Oxyden geformte Stäbchen zum Glühen erhitzt. Der erzielbare Lichteffekt läßt sich durch einige der Strahlungstheorie angehörige Sätze beurteilen, an welche hier kurz erinnert werden soll.

Zunächst ist nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz das Verhältnis von Emission und Absorption für eine bestimmte Wellenlänge und Temperatur von der Natur der glühenden Substanz unabhängig — und gleich der Emission des absolut schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge und Temperatur.

Für die Strahlung des letzteren gelten sodann das STEFANsche Strahlungsgesetz, wonach die Gesamtstrahlung der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional wächst und die von W. WIEN theoretisch entdeckten Sätze, welche sich auf die Verteilung der Strahlungsenergie im Spektrum des schwarzen Körpers beziehen.

Nach letzteren ist die Wellenlänge, welcher das Maximum der Strahlungsenergie entspricht, der absoluten Temperatur umgekehrt (Verschiebungsgesetz) und diese maximale Energie der fünften Potenz der absoluten Temperatur direkt proportional. Da es sich für Beleuchtungszwecke um die Emission nur der sichtbaren Wellenlängen handelt, so wären als Glühkörper Substanzen zu wählen, welche vorwiegend diese Strahlensorten emittieren, also nach dem KIRCHHOFFschen Gesetz auch vorwiegend in demselben Gebiete absorbieren, durch welche also die sichtbaren Strahlen in sehr geringem Maße, die unsichtbaren möglichst vollständig hindurchgehen.

Aus dem raschen Anstiege der Emission mit der Temperatur, insbesondere für die kürzeren Wellenlängen, ergibt sich, daß es zweckmäßig ist, den glühenden Körper auf sehr hohe Temperaturen zu erhitzen.[1] Nach LUMMER beträgt die Wellenlänge, für welche die Strahlung ein Maximum besitzt: bei der Glühlampe 1,4 μ, bei der Nernstlampe 1,2 μ. Indem er das WIENsche Verschiebungsgesetz (mit einer anderen Konstante) auch für blankes Platin gültig findet, und annimmt, daß die Strahlung der Lampen zwischen der des schwarzen Körpers und der des blanken Platins gelegen ist, schätzt LUMMER die absolute Temperatur der ersteren auf 1875—2100°, der letzeren auf 2200—2450°. Früher wurden für den Kohlenfaden angegeben von H. F. WEBER 1300° C. und von LE CHATELIER 1800° C.

10. Bei den gewöhnlichen Glühlampen wird ein in einem evakuierten Glasgefäß (Birne) eingeschlossener Kohlefaden zum Glühen gebracht. Diese Fäden wurden anfänglich durch Verkohlen von Papier, Bambusfaser u. s. w. hergestellt.

Die zunächst sehr schlecht leitenden Fäden gehen bei höherer Temperatur in einen gut leitenden Zustand über, behalten aber die höhere Leitfähigkeit nur, wenn sie genügend hoch erhitzt waren, anderenfalls nimmt die Leitfähigkeit mit der Zeit wieder ab.[2]

Auch aus Piassava, Vulkanfiber, Baumwolle, Seide, Zwirn, Darm, Gelatine[3] u.s.w. sind Glühfäden hergestellt worden. Ebenso wurden mit Kohle überzogene Platinfäden (0,08—0,12 mm) benutzt.

Häufig werden die Fäden aus Kollodium hergestellt, dasselbe wird auf Glasplatten gegossen, nach dem Erstarren in Fäden zerschnitten und diese mit Schwefelammon reduziert.

Gegenwärtig wird fast ausschließlich gelöste Zellulose benutzt (reduzierte Nitrozellulose). Die Lösung wird durch ein Mundstück gepreßt und so in Fadenform gebracht. Die Fäden werden sodann verkohlt (karbonisiert), d. h. unter Luftabschluß erst gelinde, später schärfer erhitzt.

---

[1] O. LUMMER, Ztschr. f. Elektrotechn. 23. 806. 1902. 23. Jahrg. — [2] G. BRION, Inaug.-Dissert. Straßburg 1896. — [3] E. A. KRÜGER, Die Herstellung der Glühlampen. Leipzig 1894.

Der Luftabschluß kann durch Einpacken in Kohlenpulver oder besser durch Erhitzen in Dämpfen von Öl u. s. w. erzielt werden.

Die verkohlten Fäden werden präpariert, d. h. sie werden durch einen galvanischen Strom in einem gasförmigen Kohlenwasserstoff (Leuchtgas, Benzindampf u. s. w.) zum Glühen gebracht und dadurch die Abscheidung eines Kohlenniederschlages auf dem Faden bewirkt, welcher denselben widerstandsfähiger und besser leitend macht.

Früher wurden die Fäden durch galvanisches Erhitzen in flüssigen Kohlenwasserstoffen präpariert. Durch das Präparieren kann man den Faden die gewünschte Leitfähigkeit erteilen. Der Faden ist dann mit den Zuleitungsdrähten zu verbinden. Diese bestehen aus kurzen dünnen Platindrähten, welche an einem Ende mit Kupfer, am anderen mit Nickel oder Nickelindrähten verlötet sind. Die Platindrähte werden durch Glasstopfen (Füßchen) geschmolzen. Die Verbindung der Kohle mit den Metalldrähten geschah früher durch Verkupfern und Verlöten, später mittels eines Graphitkittes (Graphit und Borax), gegenwärtig dadurch, daß der Bügel in Benzol oder Toluol getaucht und durch die Kontaktstelle ein kräftiger Strom geleitet wird.

Dieser bewirkt einen Niederschlag von Kohle, durch welchen eine sichere Verbindung erzielt wird.

Die Füßchen werden in birnförmige Glasgefäße eingeschmolzen und diese sodann möglichst luftleer gepumpt. Die letzten Sauerstoffreste werden durch Phosphordämpfe entfernt. Die Höhe des Vakuums hat einen beträchtlichen Einfluß auf die Güte der Lampe. So sank z. B. die Lichtstärke von 16,87 auf 11,47, wenn das höchste Vakuum auf 0,9 mm Quecksilber abnahm.[1]

Die Lampen werden für Spannung für 1—250 Volt ausgeführt.

Die verbeitetste Spannung beträgt 110 Volt.

Die gebräuchlichsten Typen haben 5, 10, 16, 32 und 50 Kerzen. Doch werden auch Lampen von 1—500, angeblich sogar bis 2000 Kerzen gefertigt.

Die Haltbarkeit der Glühlampen ist eine begrenzte; mit der Brenndauer nimmt ihre Helligkeit ab. Diese Abnahme ist in erster Linie durch die unter 7. besprochene Zerstäubung des Kohlefadens bedingt, durch welche ein undurchsichtiger Beschlag auf der Birne hervorgebracht wird. Gleichzeitig wird das Vakuum schlechter und die Temperatur der Birne nimmt zu. Die Lebensdauer einer Lampe wird geschätzt nach der Nutzbrenndauer, d. h. nach der Brennzeit, in welcher bei normaler Spannung die Leuchtkraft der Lampe um 20 % abgenommen hat.

Lampen mit anfänglich großem Wattverbrauch haben auch große Nutzbrenndauer, wie folgende Tabelle zeigt.[2]

Die anfängliche Lichtstärke verminderte sich um 20 % bei Lampen:

Mit anfänglich	1,5	Wattverbrauch	pro	Kerze	nach	50	Stunden
	2,0	„	„	„	„	100	„
	2,5	„	„	„	„	150	„
	3,0	„	„	„	„	300	„
	3,5	„	„	„	„	450	„
	4,0	„	„	„	„	600	„

11. Schon 1878 hat JABLOCHKOFF Blättchen von Kaolin und Zinkoxyd galvanisch zum Glühen gebracht und zur Beleuchtung benutzt; indes hatten seine Versuche keinen praktischen Erfolg. Unabhängig von ihm hat NERNST als Glühkörper Oxyde gwisser Erdmetalle in der von ihm konstruierten Lampe benutzt. Diese Glühkörper[3] haben die Form dünner Stäbchen oder Röhrchen (0,4—1 mm

[1] C. HESS, Ztschr. f. Elektrotechn. p. 399. 1886. — [2] J. HERZOG und C. FELDMANN, Handb. d. elektr. Beleuchtung. 2. Aufl. p. 27. Berlin u. München 1901. — [3] Vgl. O. BUSSMANN, Ztschr. f. Elektrotechn. Heft 15. p. 281. 1903.

dick, 10—20 mm lang) und werden aus Tor, Zirkon, Yttrium, Ceroxyden und ähnlichen seltenen Erden hergestellt. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigen die NERNSTschen Glühkörper keine merkliche Leitfähigkeit. Bei höheren Temperaturen aber nimmt dieselbe sehr rasch zu, sie wächst z. B.[1] beim Erhitzen von 600° bis 1100° von 0,03—9,9.

Um als Lichtquelle benutzt zu werden, muß der Glühkörper zunächst auf ca. 600° erhitzt werden. Es geschieht dies durch einen Heizkörper, welcher mit dem Glühstäbchen parallel in den Strom geschaltet wird. Der Heizkörper wird aus einem mit feinem Platindraht umwickelten 1 mm dicken und 10—20 cm langen Porzellanstäbchen gefertigt und umgibt bei den gebräuchlichen Lampen meist als weite Spirale den Glühkörper.

Sobald durch die Vorwärmung der Glühstift eine genügende Leitfähigkeit erlangt hat, wird der Strom im Heizkörper durch einen elektromagnetischen Ausschalter unterbrochen.

Der Stromdurchgang durch den NERNSTschen Glühkörper zeigt die Eigentümlichkeit, daß beim Überschreiten einer bestimmten sogen. kritischen Spannung die Stromstärke rasch wächst, und durch die vermehrte Stromwärme der Glühkörper geschmolzen wird.

W. KAUFMANN[2] hat auf die Analogie hingewiesen, welche dieses Verhalten des NERNSTschen Glühkörpers mit dem Stromdurchgang durch Gase bietet und konnte insbesondere auch intermittierende Entladungen durch einen Glühkörper realisieren.

Um das Überschreiten der kritischen Spannung zu verhüten, wird der Nernstlampe ein Widerstand mit sehr großem Temperaturkoeffizienten vorgeschaltet. Als solcher dient ein Eisendraht, dessen Widerstand bei dunkler Rotglut rapid wächst. Zur Vermeidung der Oxydation wird der Draht in ein mit Wasserstoff gefülltes Rohr eingeschlossen. Bei passender Dimensionierung des Drahtes wird die Lampe gegen Schwankungen der Spannung ziemlich unempfindlich.

Die Wirkungsweise der Nernstlampe geht aus den in den folgenden Tabellen angegebenen Resultaten einer von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Prüfung hervor.

Modell A.

6 Lampen für 1 Amp. und 220 Volt.

	Lichtstärke in Hefner Kerzen	Watt pro Kerze
Anfangs	153,2	1,54
nach 50 Stunden	137,2	1,66
„ 100 „	137,8	1,67
„ 200 „	137,8	1,65
„ 300 „	138,8	1,57
Mittel	139,1	1,63

Mittlere Lebensdauer: Über 286 Stunden

Modell B.

6 Lampen für 1/4 Amp. und 220 Volt.

	Lichtstärke in Hefner Kerzen	Watt pro Kerze
Anfangs	40,1	1,42
nach 80 Stunden	36,3	1,57
„ 100 „	38,1	1,49
„ 200 „	34,1	1,59
„ 300 „	33,2	1,58
„ 400 „	27,6	1,75
Mittel	34,5	1,57

Mittlere Lebensdauer: Über 291 Stunden

Der NERNSTsche Glühkörper leitet elektrolytisch und findet an der Katode Metallausscheidung statt. Zur Erhaltung der Glühkörper ist es notwendig, daß dieselben bei Luftzutritt brennen, wodurch das ausgeschiedene Metall beständig

[1] W. NERNST u. H. WILD, Ztschr. f. Elektrochem. 7. 373. 1900. — [2] W. KAUFMANN, DRUDES Ann. 5. 757. 1901.

oxydiert und der Glühkörper regeneriert wird. Das Verhalten der Lampe im Vakuum ist von BOSE[1] für Gleich- und Wechselstrom untersucht worden.

12. Als Glühkörper sind verschiedentlich Gemische von Bor und Kohlenstoff, auch andere Bor- und Siliziumpräparate versucht worden, welche höheren Temperaturen als Kohlefäden ausgesetzt werden könnten.

Neuerdings hat BLONDEL[2] Drähte von Bor und Silizium vorgeschlagen und für diese ein Herstellungsverfahren angegeben. Über aus solchen Drähten gefertigte Lampen sind dem Verfasser keine Angaben bekannt.

AUER VON WELSBACH hat mit Erfolg den Kohlefaden durch einen Osmiumdraht ersetzt.

Die AUERsche Osmiumlampe soll beträchtliche Vorzüge besitzen, wie konstante Lichtstärke, lange Lebensdauer, günstige Ökonomie.

Hindernisse für die praktische Anwendung bilden der hohe Preis, die Schwierigkeit, Drähte von genügend großem Widerstande herzustellen und die Empfindlichkeit der sehr dünnen Drähte gegen Erschütterungen. Es konnten bisher nur Lampen bis höchstens 50 Volt angefertigt werden. Interessant ist eine Beobachtung von DEVILLE und DEBRAY, nach welcher Dämpfe von Osmiumtetroxyd durch glühende Kohle zum Metall reduziert werden, welches sich an Stelle der Kohle kohärent ausscheidet. Dieses Verhalten soll benutzt werden, um Kohlefäden mit einem Osmiumüberzug zu versehen bezw. die Kohle gänzlich durch Osmium zu ersetzen.[3] In letzter Zeit werden mit Erfolg feine Tantaldrähte als Glühfäden benutzt.

13. Die galvanische Wärmeentwickelung wird schließlich bei Konstruktion der Schmelzsicherung angewandt.

Es sind dies Metallstreifen, welche, in den Stromkreis geschaltet, denselben unterbrechen, sobald sie schmelzen, was durch die gesteigerte Stromwärme bewirkt werden soll, wenn der Strom eine angegebene Stärke überschreitet.

Die Sicherungen werden aus Blei und Legierungen dieses Metalls mit Zinn und Wismut gefertigt. Auch dünne Silberdrähte werden zu demselben Zwecke benutzt.

---

[1] E. BOSE, Göttinger Nachr. 1902. p. 1. — [2] A. BLONDEL, Ztschr. f. Beleuchtungswesen. Heft 7. p. 77. 1901. — [3] Vgl. R. ZIEGENBERG, ibid. Heft 25. p. 255. 1902.

Pyro- und Piezoelektrizität.

Von F. POCKELS.

I. Pyroelektrizität.

Älteste Beobachtungen. Gewisse Kristalle besitzen die Eigenschaft, durch Temperaturänderungen Elektrizität zu entwickeln; man bezeichnet dieselben nach BREWSTER[1] als pyroelektrisch. Zuerst beobachtet wurde diese Eigenschaft im Jahre 1703 am Turmalin aus Ceylon, indem holländische Juweliere bemerkten, daß dieser, wenn er auf glühende Kohlen gelegt worden war, Aschenteilchen anzog und wieder abstieß. Die elektrische Natur dieser Wirkungen erkannte zuerst AEPINUS[2] 1756, welcher auch beobachtete, daß an den beiden Enden der Turmalinprismen stets entgegengesetzte elektrische Pole auftreten, und daß deren Vorzeichen bei der Erwärmung das umgekehrte ist, wie bei der Abkühlung, so daß also der eine Pol (der analoge nach RIESS' Bezeichnung) beim Erwärmen, der andere (der antiloge) beim Erkalten positiv elektrisch wird. Bald darauf machte CANTON[3] die wichtige Bemerkung, daß die Elektrizitätsentwickelung nicht durch die Erwärmung an sich, sondern durch die Temperaturänderung bedingt ist, und fand dementsprechend die letztgenannte Beobachtung von AEPINUS bestätigt; ferner wies er nach, daß die beiden Elektrizitäten stets in gleichen Mengen entwickelt werden, und daß jedes Stück eines Turmalins wieder zwei Pole zeigt, wie der ganze Kristall.

Beziehungen zur Kristallform. Der nächste wesentliche Fortschritt in der Erkenntnis der pyroelektrischen Erscheinungen besteht in der Entdeckung HAUYS[4], daß die elektrische Achse eine polare Achse der Kristallform ist, d. h. daß die Turmalinkristalle an den beiden elektrischen Polen von verschiedenen Flächen begrenzt werden. Diesen Zusammenhang fand er auch am Kieselzinkerz bestätigt, sowie am Boracit, welcher an den Ecken des Würfels abwechselnde elektrische Pole aufwies, entsprechend den vier polaren dreizähligen Achsen. Demnach hielt HAUY, und nach ihm RIESS, G. ROSE u. a., das Vorhandensein polarer Achsen für die wesentliche Bedingung für das Auftreten der Pyroelektrizität. Als die Beobachtungen, namentlich durch HANKEL, auf eine größere Zahl von Kristallen ausgedehnt wurden, fand man aber auch bei solchen mit zentrisch symmetrischer Ausbildung, also ohne polare Achsen (z. B. bei Topas, Schwerspat) pyroelektrische Erregbarkeit; daher vertrat HANKEL die Ansicht, daß letztere eine allen Kristallen, soweit sie hinreichend isolieren, zukommende

[1] D. BREWSTER, Edinb. Journ. of Science 1. 208. 1825; POGG. Ann. 2. 298. 1824. — [2] F. AEPINUS, Mém. Akad. Berlin 1756. p. 105; Recueil sur la turmaline. Petersburg 1762. — [3] J. CANTON, Phil. Trans. 1759. p. 51. 398. — [4] R. J. HAUY, Mém. de l'Institut. T. I. p. 49; Traité de minéralogie. T. III. p. 15; Grundlehren der Physik. 1. 488. § 459. Weimar 1804.

Eigenschaft sei. Indessen hob er selbst hervor, daß die elektrische Verteilung bei den zentrisch symmetrischen Kristallen nicht nur von der inneren Struktur, sondern auch von der zufälligen äußeren Form abhängt und sich somit durch Zerschneiden des Kristalls ändert.

Es besteht hinsichtlich des pyroelektrischen Verhaltens der Kristalle ferner der Unterschied, daß bei gleichförmiger Temperaturänderung nur diejenigen mit einer ausgezeichneten polaren Achse, welche man als hemimorphe bezeichnet, sowie außerdem die hemiedrischen des monoklinen und triklinen Systems, pyroelektrisch erregt werden können, da es offenbar bereits eine Richtung, die mit keiner anderen und auch nicht mit der gerade entgegengesetzten physikalisch gleichwertig ist, im Kristall geben muß, damit derselbe bei gleichförmiger Temperaturänderung, wobei sich ja seine Symmetrie nicht ändert, überhaupt ein elektrisches Moment oder eine elektrische Polarität annehmen kann. Alle anderen Kristalle können eine Elektrizitätsentwickelung nur bei ungleichförmigen Temperaturänderungen zeigen, welche im allgemeinen von Spannungen begleitet sind; und in der Tat brachte sowohl die alsbald zu beschreibende Beobachtungsmethode von HANKEL, als auch diejenige von FRIEDEL (bei der die zu prüfende Kristallplatte mit einer erhitzten, mit einem Elektrometer verbundenen metallenen Halbkugel berührt wurde) und die ihr ähnliche von KOCH, eine ungleichförmige Temperaturverteilung mit sich. Nach theoretischen Überlegungen, auf die wir unten eingehen werden, sollten freilich auch in diesem Falle nur diejenigen Kristalle, welche, wie z. B. der Quarz, eines Zentrums der Symmetrie entbehren, pyroelektrisch werden. Für die mehr oder weniger unregelmäßigen und von der Ausbildung der Kristalle abhängigen pyroelektrischen Erscheinungen an zentrisch symmetrischen Kristallen ist eine ausreichende Erklärung noch nicht gegeben; in manchen Fällen, wie beim Topas, scheint sie mit Wachstumsanomalien im Zusammenhange zu stehen. — Wir werden uns daher in der unten folgenden Aufzählung spezieller Beobachtungsresultate auf die hemimorphen Kristalle beschränken, und verweisen wegen des pyroelektrischen Verhaltens von Kristallen mit mehreren polaren Achsen, wie Quarz, Strontiumhyposulfat, Zinkblende, Natriumchlorat, Helvin, Seignettesalz, Asparagin u. a. auf die Abhandlungen von HANKEL, sowie auf dessen Artikel in WIEDEMANNS Elektrizitätslehre, 2. Aufl. **2**, p. 392—405 und auf LIEBISCHs physikalische Kristallographie, p. 255—259.

Beobachtungsmethoden. Die älteren Beobachtungen wurden meist in der Weise angestellt, daß die zu untersuchende Stelle des sich abkühlenden Kristalls mit dem Zuleitungsdraht eines Elektroskops berührt, oder ihr dessen Spitze genähert wurde. RIESS und ROSE[1] bedienten sich eines BOHNENBERGERschen Elektroskops und erwärmten die Kristalle in einem Bade von feinem Schrot; die beim Herausnehmen des Kristalls etwa entstehende Reibungselektrizität wurde durch kurzes Bespülen mit einer Alkoholflamme entfernt. Bei den sehr ausgedehnten Untersuchungen von HANKEL[2] wurden die Kristalle bis auf die zu prüfende Stelle mit Kupferfeilicht umgeben, in einem kleinen Ofen erhitzt, nach dem Herausnehmen ebenfalls mittels einer Alkoholflamme von der elektrischen Ladung befreit und dann der Abkühlung überlassen; zur Prüfung diente ein HANKELsches Elektrometer. — Das Prinzip der Beobachtungsmethode von FRIEDEL[3] ist oben schon angegeben. Die neuerdings von KOCH[4] vorgeschlagene Methode unterscheidet sich nur dadurch, daß die lokale Erhitzung durch einen heißen Luftstrom bewirkt wird, der aus einem Röhrchen mit platinierter, mit dem (HANKELschen) Elektrometer verbundener Spitze ausströmt.

[1] P. T. RIESS u. G. ROSE, Abhandl. Akad. d. Wiss. Berlin 1843. p. 59. Vgl. auch P. T. RIESS, Lehre von der Reibungselektrizität **2.** 472. — [2] W. HANKEL, Inaug.-Diss. 1839. Habilitationsschrift 1840, und zahlreiche Abhandlungen in POGG. Ann. und den Abhandlungen (**4, 8—12, 14, 18, 21, 24**) u. Berichten der kgl. sächs. Ges. d. Wiss. — [3] C. FRIEDEL, Bull. soc. min. de France **2.** 31. 1879; **6.** 191. 1883. — [4] P. KOCH, Dissert. München 1902.

Sehr erleichtert wurde die Untersuchung der Kristalle auf Pyroelektrizität durch das von KUNDT[1] 1883 angegebene Bestäubungsverfahren, welches gestattet, die Elektrizitätsverteilung auf der ganzen Oberfläche eines Kristalls zugleich sichtbar zu machen. Dieses Verfahren besteht darin, daß man den zu untersuchenden Kristall, der zuvor in einem Luftbade auf die gewünschte Maximaltemperatur erwärmt worden ist, während der Abkühlung mit einem Gemenge von Schwefel und Mennige bestäubt, welches durch ein Sieb von Mousselin hindurchgeblasen wird. Hierbei wird nämlich das Schwefelpulver negativ, das Mennigepulver positiv elektrisch, infolge wovon das erstere an den positiv, das letztere an den negativ elektrischen Stellen des Kristalls haften bleibt, so daß erstere gelb, letztere rot gefärbt erscheinen. Natürlich darf bei der Erhitzung des Kristalls die Schmelztemperatur des Schwefels nicht überschritten werden; ferner dürfen die Kristalle keine Risse oder stark einspringende Winkel haben. Im übrigen gestattet aber die Methode, selbst ganz kleine Kristalle leicht und sicher auf Pyroelektrizität zu prüfen, und ist daher bei den neueren qualitativen Untersuchungen fast immer angewendet worden. —

Qualitative Beobachtungsergebnisse. Im nachstehenden geben wir eine Übersicht der bisher bekannten Kristalle, welche durch gleichförmige Temperaturänderungen pyroelektrisch erregbar sind. Wir ordnen dieselben nach den Symmetriegruppen und bedienen uns für letztere der von SCHOENFLIES[2] vorgeschlagenen Benennungen; um die charakteristischen („erzeugenden") Symmetrieeigenschaften jedesmal kurz angeben zu können, bezeichnen wir durch das Symbol E_x eine zur Richtung X senkrechte Symmetrieebene, durch A_x^m eine in die Richtung X fallende m-zählige Symmetrieachse, durch S_x^m eine ebensolche „Spiegeldrehungsachse" (wegen der Definitionen dieser Symmetrieelemente vgl. das zitierte Werk von SCHOENFLIES oder die „Physikalische Kristallographie" von LIEBISCH oder VOIGTS „Kristallphysik"). Wir setzen dabei immer ein in zweckmäßiger Weise gegen den Kristall orientiertes rechtwinkliges Achsensystem X, Y, Z voraus, dessen Z-Achse wir stets, wenn eine vor allen anderen ausgezeichnete Richtung vorhanden ist, in diese legen.

Hemiedrie des triklinen Systems.

Strontiumbitartrat[3], $Sr(C_4H_5O_6)_2$ mit $2H_2O$ oder $4H_2O$. Das wasserärmere Salz zeigt sehr starke Erregbarkeit, so daß sich die ganze Oberfläche zur Hälfte mit Schwefel, zur Hälfte mit Mennige bedeckt.

Hemiedrie des monoklinen Systems. E_z.

Skolezit.[4] Die Kristalle sind fast sämtlich Zwillinge nach $\bar{1}00$. Bei Abkühlung werden die Prismenflächen positiv elektrisch, während an der Zwillingsgrenze eine negative Zone auftritt.

Hemimorphie des monoklinen Systems. A_z^2.

Rohrzucker.[5] Am antilogen Pol treten die Flächen von $(\bar{1}\bar{1}0)$, $(0\bar{1}1)$ und $(1\bar{1}1)$, am analogen nur (110) auf.

[1] A. KUNDT, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1883. p. 421; WIED Ann. **20.** 592. 1883. A. KUNDT u. E. BLASIUS, WIED. Ann. **28.** 145. 1886. — [2] A. SCHOENFLIES, Krystallsysteme und Krystallstruktur. Leipzig 1891. p. 146. — [3] H. TRAUBE, Neues Jahrb. f. Miner. Beilagebd. **11.** 209. 1897. — [4] F. RINNE, ibid. 1894. **2.** 51. — [5] W. HANKEL, De thermoelectr. crystallorum. Diss. 1839; POGG. Ann. **49.** 495. 1840. P. T. RIESS, Lehre von der Reibungselektrizität **2.** 486. 1853.

Milchzucker.[1] Analoger Pol am negativen (linken) Ende der Symmetrieachse (kristallographischen *b*-Achse), ausgezeichnet durch die Flächen $(0\bar{1}1)$.

Weinsäure.[2] Bei Rechtsweinsäure liegen die Flächen (011), bei Linksweinsäure $(0\bar{1}1)$ am antilogen Ende der Symmetrieachse. Sehr leicht elektrisch erregbar.

Lithiumsulfat, $(Li_2SO_4 + H_2O)$.[3] Die Flächen von (210) treten nur am linken, und zugleich jene von (123) nur am rechten Ende der *b*-Achse auf, oder umgekehrt; erstere bezeichnen immer den analogen Pol.

Ferner gehören hierher: Carvoxim, Fenchonoxim, Carvenpentabromid (LIEBISCH), Quercit (HANKEL, 1899).

Hemimorphie des rhombischen Systems. $A_z^2 E_x$.

Kieselzinkerz.[4] Am analogen Pol liegen die Flächen (001), (101), (301), (011), am antilogen $(12\bar{1})$ und $(01\bar{1})$.

Struvit.[5] Am analogen Pol $(00\bar{1})$ und $(10\bar{3})$, am antilogen (101) und (011) bei der gewöhnlichen Ausbildung. Schon durch die Handwärme merklich elektrisch werdend.

Prehnit.[6] Die meist vom Prisma (110) und der Basis (001) begrenzten Kristalle lassen die Hemimorphie nach der *a*-Achse nicht durch die Flächenentwickelung, sondern nur durch die Ätzfiguren und das elektrische Verhalten erkennen. Oft sind sie, wie erst TRAUBE nachwies, Zwillinge nach (100), welche dann an beiden stumpfen Prismenkanten gleiche elektrische Pole und in der Mitte der Basis einen entgegengesetzten zeigen und daher von RIESS als „zentralpolar" im Gegensatze zu dem gewöhnlichen „terminal-polaren" Verhalten bezeichnet wurden.

Resorcin.[7] Am analogen Pol (101), am antilogen $(11\bar{1})$ und zuweilen auch $(10\bar{1})$. Sehr stark erregbar.

Neutrales weinsaures Kali.[8] Das durch eine gerade Endfläche begrenzte Ende der Symmetrieachse wird analog elektrisch, das dachförmig zugeschärfte Ende antilog.

Pikrinsäure.[9] Am analogen Pol (111) und (001), am antilogen nur $(11\bar{1})$.

Methylendiisonitraminmethylester.[10] Spitzeres Ende der antiloge Pol.

Hemimorphe Tetartoedrie des tetragonalen Systems. A_z^4.

Weinsaures Antimonoxyd-Baryum.[11] Der analoge Pol ist durch die Flächengruppe $(11\bar{1})$, der antiloge durch (111) und (201) begrenzt.

---

[1] H. TRAUBE, Neues Jahrb. f. Miner. Beilagebd. **7.** 432. 1890. W. HANKEL und H. LINDENBERG, Abh. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **18.** 393. 1893. — [2] R. BÖTTGER, POGG. Ann. **43.** 659. 1838. W. HANKEL, ibid. **49.** 500. 1840. — [3] H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Min. 1892. **2.** 66. — [4] F. KÖHLER, POGG. Ann. **17.** 149. 1829. W. HANKEL, ibid. **49.** 503. 1840. P. T. RIESS u. G. ROSE, Abh. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1843. p. 70; POGG. Ann. **59.** 362. 1843. M. BAUER und R. BRAUNS, N. Jahrb. f. Miner. 1889. **1.** 1. — [5] J. F. L. HAUSMANN, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1846. p. 121. P. T. RIESS, Reibungselektrizität **2.** 485. E. KALKOWSKY, Ztschr. f. Kryst. **11.** 1. 1885. — [6] P. T. RIESS, Abhandl. Akad. d. Wiss. Berlin 1843. p. 91; Reibungselektrizität **2.** 481. 1853. W. HANKEL, Abhandl. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **12.** 28. 1883. H. TRAUBE, N. Jahrb. f. Miner. Beilagebd. **9.** 134. 1894. [7] W. HANKEL und H. LINDENBERG, Abh. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **18.** 392. 1893. — [8] W. HANKEL, POGG. Ann. **53.** 620. 1841. — [9] L. BRUGNATELLI, Ztschr. f. Kryst. **24.** 274. 1895. — [10] H. TRAUBE, Ztschr. f. Kryst. **29.** 595. 1898. — [11] H. TRAUBE, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1892. p. 365.

Hemimorphe Hemiedrie des tetragonalen Systems. $A_z^4 E_z$.

Pentaerythrit (Liebisch). Am analogen Pol (001), am antilogen $(11\bar{1})$.
Succinjodimid.[1] Am analogen Pol $(22\bar{1})$, am antilogen (111).

Hemimorphie des rhomboedrischen Systems. $A_z^3 E_x$.

Turmalin.[2] Die häufigsten Formen sind das hexagonale Prisma $(11\bar{2}0)$, das trigonale Prisma $(10\bar{1}0)$, das Grundrhomboeder $(10\bar{1}1)$ bezw. $(10\bar{1}\bar{1})$, das spitzere Rhomboeder $(02\bar{2}1)$ und das Skalenoeder $(21\bar{3}1)$ am antilogen, das stumpfere Rhomboeder $(01\bar{1}\bar{2}$, und die Basis $(000\bar{1})$ am analogen Pol. Die Pole lassen sich in den meisten Fällen daran unterscheiden, daß die Flächen des Grundrhomboeders am analogen Pol auf die Flächen, am antilogen auf die Kanten des trigonalen Prismas aufgesetzt sind. Über Unterschiede im pyroelektrischen Verhalten der Turmaline verschiedener Fundorte vgl. p. 773.

Wasserfreies Natrium-Lithium-Sulfat[3], $NaLiSO_4$. Die Kristalle sind begrenzt von zwei trigonalen Prismen von verschiedener Flächenbeschaffenheit, dem Rhomboeder $(10\bar{1}1)$ und Skalenoeder $(22\bar{4}3)$; an dem Ende der Hauptachse, wo die Rhomboederflächen auf die glatten Prismenflächen gerade aufgesetzt sind, liegt der antiloge Pol. Die meisten Kristalle sind Zwillinge, die mit den analogen Polen verwachsen sind, und zeigen daher bei der Abkühlung an beiden Enden positive, in einer mittleren Zone negative Elektrizität.

Kaliumbromat.[1] Am analogen Ende sind die Flächen $(01\bar{1}2)$ größer ausgebildet.

Ferner: Spangolith (Penfield und Miers), Paratolylphenylketon (Bodewig, Pogg. Ann. **158**. 236. 1876).

Hemimorphe Tetartoedrie des hexagonalen Systems. A_z^6.

Rechtsweinsaures Antimonoxyd-Strontium und -Blei.[4] Die prismatischen Kristalle sind am analog elektrischen Ende von $(20\bar{2}\bar{1})$, am antilogen von $(10\bar{1}1)$ begrenzt.

Kalium-Lithium-Sulfat, $KLiSO_4$.[5] Bei einfachen Kristallen liegt der antiloge Pol an dem durch das Auftreten von Pyramidenflächen spitzeren Ende. Die meisten Kristalle sind jedoch Zwillinge, wobei die beiden Individuen mit den analogen Polen verwachsen sind, so daß die Kristalle sich pyroelektrisch ebenso verhalten wie diejenigen des $NaLiSO_4$. Gleiches gilt von den mit $KLiSO_4$ isomorphen Verbindungen $KLiSeO_4$, $K_2SO_4 + Li_2CrO_4$; $18\,KLiSO_4 + 1\,KLiMoO_4$ und Mischkristallen von $KLiSO_4$ und $KLiCrO_4$; bei der zweiten von ihnen sind die beiden Zwillingsindividuen aber mit den antilogen Polen verwachsen und durchdringen sich oft gegenseitig, was ebenfalls durch die Bestäubung hervortritt.[6]

Bromshikimilakton, $C_7H_9BrO_5$. Am antilogen Pol $(10\bar{1}1)$, am analogen $(20\bar{1}\bar{1})$ (H. Traube, Zeitschr. f. Kryst. **23**. 580. 1894).

---

[1] H. Traube, Ztschr. f. Kryst. **23**. 578. 1894. — [2] F. Köhler, Pogg. Ann. **17**. 148. 1829. G. Rose, Abh. Akad. d. Wiss. Berlin 1836. p. 215; Pogg. Ann. **39**. 285. 1836. P. T. Riess u. G. Rose, Abh. Akad. d. Wiss. Berlin 1843. p. 59; Pogg. Ann. **59**. 357. 1843. H. Schedtler, N. Jahrb. f. Miner. Beilagebd. **4**. 519. 1886. — [3] H. Traube, N. Jahrb. f. Miner. 1892. **2**. 62. — [4] H. Traube, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1892. p. 363; N. Jahrb. f. Miner. Beilagebd. **8**. 271. 1893. — [5] H. Traube, N. Jahrb. f. Miner. 1892, **2**. 58 und 1894, **1**. 171. — [6] H. Traube, N. Jahrb. f. Mineral. 1894. **1**. 180.

Tetartoedrie des rhomboedrischen Systems. A_z^3.

Überjodsaures Natrium.[1] Das Ende der Symmetrieachse, an welchem die Basis größer ausgebildet ist, ist der antiloge Pol.

Quantitative Beobachtungen von GAUGUIN und RIECKE.

Um die quantitativen Beziehungen zwischen der Temperaturänderung und der entwickelten Elektrizitätsmenge am Turmalin zu studieren, verband GAUGUIN[2] den einen Pol des in einem Luftbade sich erwärmenden oder abkühlenden Kristalls, während dessen anderer Pol zur Erde abgeleitet war, mit einem zur Selbstentladung eingerichteten Goldblattelektroskop und beobachtete die Anzahl der Entladungen; bei hinreichend kleiner Kapazität des Elektroskops gibt diese ein relatives Maß für die entwickelte Elektrizitätsmenge. Er gelangte so zu folgenden Resultaten:

1. Die durch eine Erwärmung und die durch eine gleichgroße Abkühlung entwickelten Elektrizitätsmengen sind entgegengesetzt gleich.

2. Die gesamte bei einer bestimmten Temperaturänderung entwickelte Elektrizitätsmenge ist nur abhängig von deren Umfange, nicht von der Zeit, in welcher sie stattfindet.

3. Die von verschiedenen Turmalinkristallen gelieferten Elektrizitätsmengen sind unabhängig von deren Länge, aber proportional deren Querschnitten. Dementsprechend erhält man keine Vermehrung der Elektrizitätsmengen, wenn man mehrere Turmaline mit ihren ungleichnamigen Polen zu einer Kette verbindet, wohl aber, wenn man sie mit den gleichnamigen Polen verbindet.

Bei den Beobachtungen von GAUGUIN wurde die Elektrizitätszerstreuung während der Erkaltung nicht berücksichtigt, da dieselbe durch die Versuchsanordnung möglichst vermieden war. Eine eingehende Untersuchung, durch welche das Gesetz des Ansteigens und Wiederabnehmens der Ladung frei erkaltender Turmalinkristalle unter der Wirkung der Zerstreuung, sowie die Beziehung der erreichten Maximalladung zur Anfangstemperatur ermittelt werden sollte, unternahm RIECKE[3] 1885. Die Versuchsanordnung war hier die, daß der Kristall, nachdem er in einem Luftbade von konstanter hoher Temperatur während einer gemessenen Zeit erwärmt worden war, an Kokonfäden über dem Knopfe eines Goldblattelektroskops aufgehängt, und die Divergenz der Goldblätter während der Abkühlung des Kristalls gemessen wurde. Zunächst wurde durch Veränderung der Erwärmungsdauer festgestellt, daß bei gleicher Erwärmungstemperatur die größte Elektrizitätsentwickelung erreicht wird, wenn der Kristall in seinem ganzen Innern die gleiche Temperatur hatte annehmen können, und daß die im Falle ungleichmäßiger Erwärmung entwickelte Elektrizitätsmenge ungefähr der Mitteltemperatur des Kristalls entspricht. Das im Verlauf der Abkühlung erreichte Maximum der Ladung zeigte im allgemeinen ein gleichmäßiges Anwachsen mit der Erhitzungstemperatur.

Bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Ladung η während der Abkühlung ergab sich, daß er dem Gesetze folgt

$$\eta = H \cdot \frac{q e^{-at} - a e^{-qt}}{q - a} \quad ,$$

[1] W. HANKEL u. H. LINDENBERG, Abh. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. **21.** 1894. — [2] F. M. GAUGUIN, C. R. **42.** 1264. 1856; **43.** 916. 1122. 1856; **44.** 628. 1857; Ann. Chim. Phys. (3) **57.** 5. 1859 und (4) **6.** 41. 1865. — [3] E. RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1885. p. 405—440; WIED. Ann. **28.** 43. 1886.

worin H das erreichte Maximum der Ladung, t die seit dessen Eintritt vergangene Zeit, a den Koeffizienten des NEWTONschen Erkaltungsgesetzes, und q eine der oberflächlichen Leitungsfähigkeit des Kristalls proportionale Größe bezeichnet. Letztere erwies sich allerdings selbst je nach der Beschaffenheit der Kristalle mehr oder weniger abhängig von der Temperatur, und zwar nahm sie meist mit sinkender Temperatur zu, offenbar infolge der dann eintretenden Kondensation einer Feuchtigkeitsschicht auf der Oberfläche der Kristalle.

Theoretische Vorstellung von W. THOMSON; Fundamentalversuche von RIECKE.

Das soeben angeführte Gesetz der Elektrizitätsentwickelung eines sich frei abkühlenden Turmalins hat RIECKE, l. c. p. 430, theoretisch abgeleitet auf Grund der von W. THOMSON[1] zuerst ausgesprochenen Annahme, daß sich ein pyroelektrischer Kristall mit einer polaren Symmetrieachse in einem Zustand permanenter gleichförmiger dielektrischer Polarisation nach jener Achse befinde, also einem permanenten Magnet zu vergleichen sei, und daß die Intensität dieser natürlichen dielektrischen Polarisation eine Funktion der Temperatur sei. Ist der Kristall von einem nicht völlig isolierenden Medium umgeben, oder ist seine Oberfläche etwas leitend, so induziert jene innere Polarisation eine elektrische Oberflächenbelegung, welche ihre Wirkung nach außen hin genau kompensiert; daher entzieht sich der natürliche Polarisationszustand für gewöhnlich der Wahrnehmung. Erleidet nun aber der Kristall eine Temperaturänderung, so ändert sich die innere Polarisation sogleich in entsprechendem Maße, während zur Herausbildung der den neuen Polarisationszustand kompensierenden Oberflächenschicht längere Zeit erforderlich ist; infolge davon übt der Kristall während der Temperaturänderung auf seine Umgebung elektrische Kräfte aus, welche zunächst von Null an zu einem gewissen Maximum anwachsen und dann asymptotisch wieder auf Null sinken. Ist diese Vorstellung richtig, so muß ein Turmalin, der, anfangs unelektrisch, in einer völlig isolierenden Umgebung erkaltet, die während der Abkühlung auftretende elektrische Polarität dauernd behalten. Dies fand nun RIECKE[2] auch durch den Versuch bestätigt, indem er erhitzte Turmalinkristalle unter einer Luftpumpenglocke, in welcher die Luft sorgfältig getrocknet, von Staub befreit und schwach verdünnt war, isoliert aufhing und die Divergenz eines darunter stehenden Goldblattelektroskops beobachtete; es zeigte sich bei mehreren Turmalinen noch nach 20—30 Stunden eine merkliche Ladung, während die Zeit, nach welcher der Überschuß ihrer Temperatur über diejenige des Abkühlungsraumes bis auf $\frac{1}{2}^0$ gesunken war, nur etwa 1 Stunde betrug.

Durch eine zweite Versuchsreihe wies RIECKE[3] nach, daß das Vorzeichen der von einem Turmalin entwickelten Elektrizität während der ganzen Abkühlung dasselbe bleibt, wie es nach der THOMSONschen Anschauung zu erwarten war. Bei diesen Versuchen waren die beiden Enden der Kristalle mit Stanniol überzogen, und das eine mit der Erde, das andere mit einem zur Selbstentladung eingerichteten FECHNERschen Elektroskop verbunden, so daß in analoger Weise, wie bei den Versuchen von GAUGUIN, auch ein relatives Maß der entwickelten Elektrizitätsmengen erhalten wurde. Da bei dieser Anordnung die oberflächliche Leitung nicht erheblich zur Geltung kommt, so muß die Elektrizitätsmenge vom Beginn der Abkühlung an nach dem Gesetze

$$e = E(1 - e^{-at})$$

[1] W. THOMSON, On the thermoelectric, thermomagnetic and pyroelectric properties of matter, NICHOLS Cyclopaedia of Phys. Sc. 2. ed. 1860; Phil. Mag. (5) **5.** 26. 1878; Math.-phys. Papers I, p. 315. — [2] E. RIECKE, WIED. Ann. **31.** 889. 1887. — [3] E. RIECKE, l. c., p. 902.

wachsen, worin a die frühere Bedeutung hat. Dieses Gesetz fand sich bei den 13 untersuchten Turmalinkristallen gut bestätigt.

Weitere Messungen von RIECKE an Turmalin. Eine spätere, nach derselben Methode ausgeführte umfangreiche Untersuchung RIECKES[1] führte jedoch zu dem Resultate, daß nur bei einer gewissen Klasse von Turmalinen (grünen Kristallen von Brasilien und braunen vom Berge Gouverneur) der Koeffizient a einen konstanten Wert besitzt, während er bei anderen (besonders solchen von Mursinsk) erst einige Minuten nach Beginn der Abkühlung konstant wird, und bei einer dritten Gruppe von Kristallen (von Elba) während der Abkühlungszeit wächst.

Zu einer ähnlichen Gruppierung der verschiedenen Turmaline führte die Untersuchung der Abhängigkeit der gesamten entwickelten Elektrizitätsmenge von der Differenz zwischen Erhitzungstemperatur und Endtemperatur. Ist ϑ diese Differenz, so läßt sich die Elektrizitätsmenge durch folgende Formeln darstellen:

für die Turmaline von Brasilien . . . . . $E = a\vartheta + b\vartheta^2$,
für die Turmaline von Elba . . . . $E = a\vartheta - b\vartheta^2$,
für die schwarzen Turmaline von Mursinsk . $E = a\vartheta + b\vartheta^2 - c\vartheta^3$,
für die roten von Mursinsk und einige andere $E = a\vartheta - A$.

Diese Verschiedenheiten sind dadurch zu erklären, daß die Turmaline einerseits eine bei tieferen Temperaturen zunehmende oberflächliche, andererseits teilweise eine erst bei höheren Temperaturen auftretende innere Leitungsfähigkeit besitzen. Die Werte der Konstanten a, b, c, A wurden für 22 verschiedene Kristalle bestimmt, und ebenso die Konstanten in den analogen Interpolationsformeln für das Moment der Gewichtseinheit, welches man aus E durch Multiplikation mit der durchschnittlichen Länge des Kristalls und Division durch seine Dichtigkeit erhält. — Die so erhaltenen Werte sind zunächst auf eine willkürliche Elektrizitätseinheit bezogen; um sie auf absolutes elektrostatisches Maß zu reduzieren, verglich RIECKE[2] den an einem bestimmten brasilianischen Turmalin nach der GAUGUINschen Methode gefundenen Wert E mit Beobachtungen, welche an demselben Kristall nach der früheren Methode (durch Messung der Divergenz eines gewöhnlichen Elektroskops) angestellt worden waren und die Berechnung der Oberflächendichtigkeit unter der Annahme gestatteten, daß der Kristall durch gerade Endflächen begrenzt, und eine scheinbare elektrische Belegung nur auf diesen vorhanden sei; das Elektroskop war zuvor mit Hilfe einer Probekugel, deren absolute Ladung mit einer Drehwage gemessen wurde, graduiert worden.[3] Es ergab sich so z. B. die bei einer Abkühlung um $60{,}5^0$ entwickelte maximale elektrische Dichte zu 32 elektrostatischen C.G.S.-Einheiten; hieraus folgt der Wert, den die Dichte bei vollkommener Isolation des Kristalls erreicht hätte, durch Multiplikation mit $(q/a)^{q/q-a}$, wo q und a die früher erwähnte Bedeutung haben, gleich 96 Einheiten, und die gleiche Zahl mißt das entsprechende Moment der Volumeinheit. Unter Zugrundelegung dieser Zahl ergibt sich die auf einem roten Turmalin von Mursinsk, der die stärkste Erregung zeigte, bei einer Abkühlung um 100^0 bei vollkommener Isolation entwickelte Oberflächendichtigkeit gleich 180 Einheiten. Dies ist eine Dichtigkeit, welche die bei den gewöhnlichen elektrostatischen Maschinen erzeugte bei weitem übertrifft.

Für fünf verschiedene brasilianische Turmaline wird hiernach das in absolutem C.G.S.-Maße gemessene elektrische Moment der Volumeinheit, welches durch eine Erwärmung um ϑ^0 von 18^0 aus entwickelt wird, durch die Formel $c = \alpha\vartheta + \beta\vartheta^2$ mit folgenden Werten der Konstanten dargestellt[4]:

---

[1] E. RIECKE, WIED. Ann. **40**. 264—306. 1890. — [2] E. RIECKE, ibid. **40**. 305. — [3] E. RIECKE, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1885. p. 415—421. — [4] E. RIECKE und W. VOIGT, WIED. Ann. **45**. 551. 1892.

$$\alpha = 1{,}39 \quad 1{,}33 \quad 1{,}18 \quad 0{,}70, \quad 1{,}04$$
$$\beta = 0{,}0022 \quad 0{,}0046 \quad 0{,}0051 \quad 0{,}0084, \quad 0{,}0056 \quad ,$$

im Mittel:

$$e = 1{,}13\,\vartheta + 0{,}0052\,\vartheta^2 \quad .$$

Alle die besprochenen Beobachtungen geben nur Aufschluß über die Veränderung des elektrischen Momentes mit der Temperatur, nicht aber über die absolute Größe des bei einer bestimmten Temperatur nach der THOMSONschen Annahme vorhandenen permanenten Momentes. Einen Versuch, das absolute Moment eines Turmalins zu bestimmen, hat VOIGT[1] gemacht. Es wurden zu diesem Zwecke Stäbchen von brasilianischem Turmalin (aus demselben Kristall, an dem RIECKE und VOIGT die piezoelektrischen Konstanten bestimmt haben), nachdem sie mit den Enden in Messingstäbe eingekittet waren, in der Mitte zerbrochen und die Bruchflächen sofort in zwei isolierte, mit den Quadranten eines NERNST-DOLEZALEKschen Elektrometers verbundene Quecksilbernäpfe eingetaucht. Aus dem dabei beobachteten Ausschlage des Elektrometers konnte dann unter der Annahme, daß sich auf den Bruchflächen bis zu ihrem Eintauchen in das Quecksilber noch keine influenzierte elektrische Oberflächenbelegung bildete, das permanente Moment der Volumeinheit bei der Versuchstemperatur berechnet werden. Vier solche Versuche ergaben für dasselbe Werte von 30,7—37,5, im Mittel **33,4** (C.G.S.) bei ca. 24°. Dieses Moment hatte das entgegengesetzte Vorzeichen, wie seine Änderung mit steigender Temperatur, und da die letztere für 1° ca. 1,2 beträgt (siehe oben), so folgt, daß das absolute spezifische elektrische Moment des untersuchten Turmalins bei etwa 50° verschwindet und also jedenfalls bei gewöhnlicher Temperatur nicht von höherer Größenordnung ist, als seine bei mäßigen Temperaturänderungen beobachtbaren Änderungen.

II. Piezoelektrizität.

Erste Beobachtungen von J. und P. CURIE. Daß in Kristallen mit polaren Achsen auch durch rein mechanische Einwirkung eine elektrische Polarisation erregt werden kann, haben J. und P. CURIE[2] im Jahre 1880 entdeckt. Sie preßten solche Kristalle auf zwei zu einer polaren Achse senkrechten Flächen die mit Zinnfolie belegt und mit den Quadranten eines THOMSONschen Elektrometers verbunden waren, in einem Schraubstock und beobachteten die Ausschläge des Elektrometers; so fanden sie, daß die beiden Flächen bei einer Druckänderung entgegengesetzt elektrisch werden und zwar bei einer Zunahme des Druckes in umgekehrtem Sinne, wie bei einer Abnahme. Indem sie nach dieser Methode das Vorzeichen der an den beiden Enden der polaren Achsen durch Druck entwickelten Elektrizität bei Turmalin, Kieselzinkerz, Rohrzucker, Weinsäure, Quarz, Zinkblende, Helvin, Natriumchlorat und Seignettesalz bestimmten und mit demjenigen verglichen, welches bei der pyroelektrischen Erregung nach dem Verfahren von FRIEDEL beobachtet wurde, gelangten die genannten Forscher zu dem Resultate, daß durch Kompression in der Richtung einer polaren Symmetrieachse dasjenige Ende derselben positiv elektrisch wird, an welchem auch bei Abkühlung positive Elektrizität auftritt. Dies führte sie zu der allgemeinen Annahme, daß bei der pyroelektrischen Erregung sowohl, wie bei der piezoelektrischen, die Dilatationen in der Richtung der polaren Achsen oder überhaupt die Deformationen der Volumelemente das Maßgebende seien, eine Anschauung,

[1] W. VOIGT, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1896. Heft 3; WIED. Ann. **60**. 368. 1896. — [2] J. u. P. CURIE, C. R. **91**. 294. 383. 1880; Bull. soc. min. de France **3**. 90. 1880. Die Bezeichnung „Piezoelektrizität" für diese Erscheinungen wurde von HANKEL (Abh. sächs. Ges. d. Wiss. **12**. 462. 1881) eingeführt.

welcher sich auch RÖNTGEN anschloß.[1] Im Jahre 1890 machte VOIGT dieselbe zum Ausgangspunkt einer vollständigen Theorie der Piezo- und Pyroelektrizität[2], welche gestattet, beide Arten von Erscheinungen mit Hilfe einer bestimmten Anzahl für jeden Kristall experimentell zu bestimmender Konstanten quantitativ vorauszuberechnen.

Von dieser Theorie soll im folgenden eine kurze Darstellung gegeben werden, und in Verbindung damit werden auch die weiteren Experimentaluntersuchungen auf dem Gebiete der Piezoelektrizität besprochen werden.

Allgemeine Theorie von VOIGT. Die Grundlage der Theorie bildet die Annahme, daß die bei der piezo- oder pyroelektrischen Erregung an irgend einer Stelle eines Kristalls auftretende dielektrische Polarisation nur von der an derselben Stelle vorhandenen elastischen Deformation abhängt. Dabei werden allerdings gewisse Nebenwirkungen, insbesondere die Modifikation der dielektrischen Polarisation durch Selbstinfluenz, welche unter Umständen sehr bedeutend werden kann, vernachlässigt, indessen bietet es keine prinzipielle Schwierigkeit, dieselben nachträglich im einzelnen gegebenen Falle in Rechnung zu ziehen. Obiger Annahme gemäß sind die nach den rechtwinkligen Koordinaten x, y, z genommenen Komponenten a, b, c des elektrischen Moments der Volumeinheit Funktionen der sechs, die Deformation an derselben Stelle bestimmenden Größen x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y, und zwar in erster Annäherung homogene lineare Funktionen, da den Beobachtungen zufolge die elektrische Polarisation mit der sie erregenden Deformation zugleich das Zeichen wechselt (und ein etwa vorhandenes permanentes Moment hier unberücksichtigt bleiben kann). Demnach macht VOIGT folgenden allgemeinen Ansatz

$$\text{(I)} \quad \begin{cases} a = \varepsilon_{11} x_x + \varepsilon_{12} y_y + \varepsilon_{13} z_z + \varepsilon_{14} y_z + \varepsilon_{15} z_x + \varepsilon_{16} x_y \quad , \\ b = \varepsilon_{21} x_x + \varepsilon_{22} y_y + \varepsilon_{23} z_z + \varepsilon_{24} y_z + \varepsilon_{25} z_x + \varepsilon_{26} x_y \quad , \\ c = \varepsilon_{31} x_x + \varepsilon_{32} y_y + \varepsilon_{33} z_z + \varepsilon_{34} y_z + \varepsilon_{35} z_x + \varepsilon_{36} x_y \quad , \end{cases}$$

worin die 18 piezoelektrischen Konstanten ε_{hk} von der Natur des Kristalls und der Orientierung des Koordinatensystems abhängen. Falls die Beobachtungen zeigen sollten, daß Temperaturänderungen auch dann noch, wenn dabei jede Deformation verhindert wird, elektrische Momente erregen, so müssen auf der rechten Seite der vorstehenden Ausdrücke noch mit der Temperatur proportionale Glieder hinzugefügt werden, deren Faktoren von drei neuen Konstanten des Kristalls gebildet werden. Wir werden unten sehen, daß beim Turmalin, wo allein bisher eine Entscheidung möglich war, tatsächlich dieser Fall vorliegt.

Da die Größen $x_x \ldots x_y$ zufolge der Elastizitätstheorie homogene lineare Funktionen der elastischen Druckkomponenten X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y sind, so kann man dem Ansatz, soweit Temperaturänderungen ausgeschlossen werden, auch die folgende, für manche Anwendungen bequemere Form geben:

$$\text{(II)} \quad \begin{cases} -a = \delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y \quad , \\ -b = \delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x + \delta_{26} X_y \quad , \\ -c = \delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x + \delta_{36} X_y \quad . \end{cases}$$

Die darin vorkommenden Konstanten δ_{hk} werden von VOIGT die piezoelektrischen Moduln genannt und sind mit den ε_{hk} durch die Relationen

$$\delta_{hk} = \sum_i \varepsilon_{hi} s_{ki} \quad , \qquad \varepsilon_{hk} = \sum_i \delta_{hi} c_{ki}$$

verknüpft, wo die s_{ki} die Elastizitätsmoduln (nach VOIGTs Bezeichnung), die c_{ki} die Elastizitätskonstanten bedeuten.

[1] J. u. P. CURIE, C. R. **91.** 295. 1880. W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **19.** 513. 1883. — [2] W. VOIGT, Allgemeine Theorie der piezo- und pyroelektrischen Erscheinungen an Kristallen (Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen **36.** 1890).

Diese Ansätze behalten die allgemeinste Form mit 18 unabhängigen Konstanten nur für die hemiedrischen Kristalle des triklinen Systems, während für die übrigen Kristallgruppen infolge ihrer Symmetrieeigenschaften bei Einführung eines passend gewählten Koordinatensystems eine mehr oder weniger große Vereinfachung eintritt, welche sich dadurch ergibt, daß die Gleichungen bei einer Vertauschung des Koordinatensystems mit einem kristallographisch äquivalenten ihre Form nicht ändern dürfen. In allen Gruppen mit einem Zentrum der Symmetrie ergeben sich alle Konstanten gleich Null, d. h. es kann überhaupt keine piezoelektrische Erregung auftreten; dasselbe folgt außerdem für die enantiomorphe Hemiedrie des regulären Systems. Für die übrigen Gruppen geben wir nachstehend eine Übersicht der spezialisierten Gleichungen (II), wobei die Wahl des Koordinatensystems aus den jeder Gruppenbezeichnung beigefügten Symbolen für die erzeugenden Symmetrieelemente ersichtlich ist.

1. Triklines System, Hemiedrie. Allgemeine Gleichungen (II).

2. Monoklines System, Hemiedrie. E_z.

$$-a = \delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{16} X_y \quad ,$$
$$-b = \delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{26} X_y \quad ,$$
$$-c = \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x \quad .$$

3. Monoklines System, Hemimorphie. A_z^2.

$$-a = \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x \quad , \quad -b = \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x \quad ,$$
$$-c = \delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{36} X_y \quad .$$

4. Rhombisches System, Hemiedrie. $A_z^2 A_x^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z \quad , \quad -b = \delta_{25} Z_x \quad , \quad -c = \delta_{36} X_y \quad .$$

5. Rhombisches System, Hemimorphie. $A_z^2 E_x$.

$$-a = \delta_{15} Z_x \quad , \quad -b = \delta_{24} Y_z \quad , \quad -c = \delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z \quad .$$

6. Tetragonales System, enantiomorphe Hemiedrie. $A_z^4 A_x^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z \quad , \quad -b = -\delta_{14} Z_x \quad , \quad c = 0 \quad .$$

7. Tetragonales System, hemimorphe Hemiedrie. $A_z^4 E_x$.

$$-a = \delta_{15} Z_x \quad , \quad -b = \delta_{15} Y_z \quad , \quad -c = \delta_{31} (X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z \quad .$$

8. Tetragonales System, hemimorphe Tetartoedrie. A_z^4.

$$-a = \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x \quad , \quad -b = \delta_{15} Y_z - \delta_{14} Z_x \quad ,$$
$$-c = \delta_{31} (X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z \quad .$$

9. Tetragonales System, sphenoidische Hemiedrie. $S_z^2 A_x^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z \quad , \quad -b = \delta_{14} Z_x \quad , \quad -c = \delta_{36} X_y \quad .$$

10. Tetragonales System, sphenoidische Tetartoedrie. S_z^2.

$$-a = \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x \quad , \quad -b = -\delta_{15} Y_z + \delta_{14} Z_x \quad ,$$
$$-c = \delta_{31} (X_x - Y_y) + \delta_{36} X_y \quad .$$

11. Rhomboedrisches System, enantiomorphe Hemiedrie. $A_z^3 A_x^2$.

$$-a = \delta_{11} (X_x - Y_y) + \delta_{14} Y_z \quad , \quad -b = -\delta_{14} Z_x - 2\,\delta_{11} X_y \quad , \quad c = 0 \quad .$$

12. Rhomboedrisches System, hemimorphe Hemiedrie. $A_z^3 E_x$.

$$-a = \delta_{15} Z_x - 2\,\delta_{22} X_y \quad , \quad -b = -\delta_{22} (X_x - Y_y) \quad ,$$
$$-c = \delta_{31} (X_x + Y_y) + \delta_{33} Z_z \quad .$$

13. Rhomboedrisches System, Tetartoedrie. A_z^3.
Superposition der Ausdrücke unter 11. und 12.
14. Hexagonales System, enantiomorphe Hemiedrie. $A_z^6 A_x^2$. — Wie 6.
15. Hexagonales System, hemimorphe Hemiedrie. $A_z^6 E_x$. — Wie 7.
16. Hexagonales System, hemimorphe Tetartoedrie. A_z^6. — Wie 8.
17. Hexagonales System, Hemiedrie mit dreizähliger Symmetrieachse. $A_z^3 E_z A_x^2$.

$$-a = \delta_{11}(X_x - Y_y) \quad , \quad -b = -2\delta_{11} X_y \quad , \quad c = 0 \quad .$$

18. Hexagonales System, Tetartoedrie mit dreizähliger Symmetriachse. $A_z^3 E_z$.

$$-a = \delta_{11}(X_x - Y_y) - 2\delta_{22} X_y \quad ,$$
$$+b = \delta_{22}(X_x - Y_y) + 2\delta_{11} X_y \quad , \quad c = 0 \quad .$$

19. Reguläres System, hemimorphe Hemiedrie. $S_x^2 S_y^2$.

$$-a = \delta_{14} Y_z \quad , \quad -b = \delta_{14} Z_x \quad , \quad -c = \delta_{14} X_y \quad .$$

20. Reguläres System, Tetartoedrie. $A_x^2 = A_y^2 = A_z^2$. — Wie 19.

Der Ansatz (I) spezialisiert sich in ganz analoger Weise, mit dem einzigen Unterschied, daß bei den Gruppen, wo die Z-Achse dreizählige Symmetrieachse ist, nicht x_y, sondern $\frac{1}{2} x_y$ an die Stelle von X_y tritt.

Von den zahlreichen Anwendungen, welche VOIGT von seiner Theorie gemacht hat, mögen hier nur diejenigen besprochen werden, welche zu bereits vorliegenden Beobachtungen in Beziehung stehen.

Die elektrische Erregung durch einseitigen Druck findet man, indem man in den Formeln (II) setzt

$$X_x = p\gamma_1^2 \quad , \quad Y_y = p\gamma_2^2 \quad , \quad Z_z = p\gamma_3^2 \quad ,$$
$$Y_z = p\gamma_2\gamma_3 \quad , \quad Z_x = p\gamma_3\gamma_1 \quad , \quad X_y = p\gamma_1\gamma_2 \quad ,$$

wo p die Größe des Druckes, und γ_1, γ_2, γ_3 seine Richtungskosinus bezeichnen.

Spezielles Interesse haben die so erhaltenen Formeln wegen der vorhandenen Beobachtungen für die Gruppe des Quarzes (Nr. 11, p. 776):

$$\text{(III)} \qquad \begin{cases} -a = p[\delta_{11}(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) + \delta_{14}\gamma_2\gamma_3] \quad , \\ +b = p(\delta_{14}\gamma_3 + 2\delta_{11}\gamma_2)\gamma_1 \quad , \quad c = 0 \quad , \end{cases}$$

sowie für diejenige (12) des Turmalins:

$$\text{(IV)} \quad \begin{cases} -a = p(\delta_{15}\gamma_1\gamma_3 - 2\delta_{22}\gamma_1\gamma_2) \quad , \quad b = p[\delta_{22}(\gamma_1^2 - \gamma_2^2) - \delta_{15}\gamma_2\gamma_3] \quad , \\ -c = p[\delta_{31}(\gamma_1^2 + \gamma_2^2) + \delta_{33}\gamma_3^2] \quad , \end{cases}$$

ferner für die Gruppen 19. und 20. des regulären Systems:

$$\text{(V)} \qquad -a = p\delta_{14}\gamma_2\gamma_3 \quad , \quad -b = p\delta_{14}\gamma_3\gamma_1 \quad , \quad -c = p\delta_{14}\gamma_1\gamma_2 \quad ,$$

und die rhombisch-hemiedrische Gruppe (5):

$$\text{(VI)} \qquad -a = p\delta_{14}\gamma_2\gamma_3 \quad , \quad -b = p\delta_{25}\gamma_3\gamma_1 \quad , \quad -c = p\delta_{36}\gamma_1\gamma_2 \quad .$$

Zur Veranschaulichung der piezoelektrischen Erregung durch einseitigen Druck kann die Fläche dienen, welche man erhält, wenn man die für $p = 1$ und alle möglichen Druckrichtungen erhaltenen Momente von einem Punkte aus als Vektoren aufträgt. Nachdem diese „piezoelektrische Fläche" bereits für die Gruppe (12) von RIECKE[1], für (19) oder (20) von VOIGT[2] diskutiert worden war, sind ihre Eigenschaften allgemein von F. BIDLINGMAIER[3] untersucht worden.

[1] E. RIECKE, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1891. p. 223. — [2] W. VOIGT, Verh. d. Versammel. deutscher Naturf. u. Ärzte 1891 II. p. 36—39. — [3] F. BIDLINGMAIER, Geometr. Beitrag zur Piezoelektricität d. Krystalle. Diss. Göttingen 1900.

Derselbe zeigt, daß jene Fläche im allgemeinen ein spezieller Typus der STEINERschen Fläche ist. Sie ist vom vierten Grade und besitzt drei durch einen Punkt gehende Doppelgerade. Die Endpunkte der letzteren bestimmen ein Tetraeder, innerhalb dessen die ganze Fläche liegt und dessen Seitenflächen sie in Ellipsen berührt. Das Doppelgeradenkreuz und das zugehörige Tetraeder muß der Symmetrie der Kristallgruppe entsprechen, wonach die Natur der piezoelektrischen Fläche für jede Gruppe leicht angebbar ist. In einigen Gruppen entartet dieselbe zu einem Rotationsellipsoid oder einer Kreisscheibe — letzterer Fall liegt z. B. beim Quarz vor. Außer der Fläche selbst muß noch eine Regel gegeben sein, nach welcher sich ihre Punkte den verschiedenen Druckrichtungen zuordnen. So folgt z. B. für die regulären Gruppen aus (V) die Gleichung der piezoelektrischen Fläche (welche hier die „reguläre STEINERsche Fläche“ ist)

$$\frac{bc}{a} + \frac{ca}{b} + \frac{ab}{c} = -\delta_{14}$$

und das Zuordnungsgesetz

$$a : b : c = \frac{1}{\gamma_1} : \frac{1}{\gamma_2} : \frac{1}{\gamma_3} \quad .$$

Eine andere Art der geometrischen Darstellung des Verhaltens piezoelektrischer Kristalle unter einseitigem Drucke ergibt sich daraus, daß bei Berücksichtigung der dann für $X_x \ldots Y_z \ldots$ geltenden Ausdrücke zufolge den Grundgleichungen (II) derjenige Druck, welcher in irgend einer Richtung wirken muß, um das Moment Eins parallel einer der Koordinatenachsen zu erzeugen, durch das Quadrat des zur Druckrichtung parallelen Radiusvektors je einer zentrischen Fläche zweiten Grades gegeben wird. Drei solche Flächen zweiten Grades, deren jede nach Gestalt und Lage im allgemeinsten Falle durch sechs piezoelektrische Moduln bestimmt ist, sind also zur vollständigen Charakterisierung des piezoelektrischen Verhaltens bei einseitigem Drucke gerade ausreichend.[1]

Bei den Beobachtungen an einseitig gepreßten rechtwinkligen Kristallprismen wird unmittelbar nicht das Gesamtmoment, sondern dessen nach einer der Prismenkanten genommene Komponente bestimmt, welche zugleich das Maß für die elektrische Flächendichte auf den zu jener Kante senkrechten Flächen ist. Daher ist auch die geometrische Darstellung dieser Komponenten, insbesondere derjenigen m_l nach der Druckrichtung, von Interesse. Letztere läßt sich, indem man den Druck bei konstanter Größe alle möglichen Richtungen annehmen läßt, wieder durch eine Oberfläche repräsentieren. Die Gestalt dieser Fläche für die Gruppen (11), (12) und (19) oder (20) ist von VOIGT untersucht und durch Modelle veranschaulicht worden.[2] Für die letztgenannten, dem regulären Systeme angehörenden Gruppen lautet die Gleichung dieser Fläche einfach

$$m_l = -3\,\delta_{14}\,\gamma_1\,\gamma_2\,\gamma_3$$

oder in rechtwinkligen Koordinaten

$$(x^2 + y^2 + z^2)^2 = -3\,\delta_{14}\,xyz \quad .$$

Messungen der Elektrizitätsentwickelung durch einseitigen Druck haben zuerst J. und P. CURIE[3] am Turmalin und Quarz ausgeführt. Dieselben benutzten rechtwinklige Parallelepipeda, welche auf zwei gegenüberliegenden Flächen mit Stanniol belegt waren und einer gleichförmigen Kompression nach jeder ihrer

[1] W. VOIGT, WIED. Ann. **63**. 376. 1897; Krystallphysik p. 105 ff. — [2] W. VOIGT, Verh. d. Versamml. deutscher Naturf. u. Ärzte 1891 II. p. 36. Katalog math. Modelle u. s. w. München 1892. p. 385. — [3] J. u. P. CURIE, Journ. de phys. (2) **1**. 245. 1882; C. R. **92**. 186. 350. 1881; **93**. 204. 1882.

Kantenrichtungen unterworfen werden konnten. Eine der Stanniolbelegungen war zur Erde abgeleitet, die andere mit dem einen Quadrantenpaar eines THOMSONschen Elektrometers verbunden; die Belastung wurde dann so reguliert, daß die auf der letzteren Belegung entwickelte Elektrizitätsmenge m das Elektrometer gerade auf das gleiche Potential lud, wie ein DANIELLsches Element. Nachdem noch die Kapazität der Elektrometerquadranten (einschließlich der belegten Kristallfläche) durch eine zweite, nach Hinzufügung einer bekannten Kapazität (eines Luftkondensators) angestellte Beobachtung ermittelt worden war, konnte also die durch jene Belastung entwickelte Elektrizitätsmenge m selbst und damit auch das elektrische Moment nach der Normale der belegten Fläche, welches gleich m dividiert durch deren Größe ist, gefunden werden. Das Turmalinprisma besaß zwei zur Hauptachse parallele Flächenpaare von der Größe q_x, q_y und ein zu ihr senkrechtes q_z; letzteres trug die Stanniolbelegung, es wurde also nur das Moment c gemessen und zwar erstens für

$$p = \frac{P}{q_x} \quad \text{und} \quad \gamma_1 = 1 \quad ,$$

zweitens für

$$p = \frac{P}{q_y} \quad \text{und} \quad \gamma_2 = 1 \quad ,$$

drittens für

$$p = \frac{P}{q_z} \quad \text{und} \quad \gamma_3 = 1 \quad ,$$

wo P den gesamten ausgeübten Druck bezeichnet.

Die Formeln (IV) ergeben für die Elektrizitätsmengen bei diesen drei Druckrichtungen:

$$m_x = - P \frac{q_z}{q_x} \delta_{31} \quad , \qquad m_y = - P \frac{q_z}{q_y} \delta_{31} \quad , \qquad m_z = - P \delta_{33} \quad ,$$

und enthalten somit vollständig die folgenden, empirisch von J. und P. CURIE gefundenen Gesetze:

1. Die Elektrizitätsmenge ist bei gegebenem Gesamtdrucke stets unabhängig von der absoluten Größe des Kristallprismas;

2. bei Kompression parallel der Hauptachse ist sie auch unabhängig von den Verhältnissen der Kantenlängen;

3. bei Kompression parallel der X-Achse ist sie proportional dem Verhältnis der zu X parallelen und der zu Z parallelen Kante, analog ist es bei einem Drucke parallel Y;

4. bei gleichen Querschnitten gibt ein Druck parallel X dieselbe Wirkung wie ein gleicher parallel Y (oder irgend einer anderen zur Hauptachse senkrechten Richtung).

Auch die in der Theorie vorausgesetzte Proportionalität der Elektrizitätsmenge mit dem Drucke war gut erfüllt.

Der absolute Wert von δ_{33} in C.G.S.-Einheiten ergab sich $= - 5{,}3 \cdot 10^{-8}$.

Beim Quarz untersuchten J. und P. CURIE in analoger Weise die Ladungen auf den zur X-Achse (einer der drei zweizähligen Symmetrieachsen) normalen Flächen, und fanden, daß Drucke $\parallel Z$ gar keine, gleiche Drucke $\parallel X$ und $\parallel Y$, bei gleichen Dimensionen parallel diesen Richtungen, entgegengesetzt gleiche Elektrizitätsmengen entwickeln. Auch dieses Resultat wird durch die Theorie geliefert, denn für den Druck P nach X, Y, Z wird nach den Formeln (III) m_x oder $a q_x$ bezw. $= - P \delta_{11}$, $+ P \frac{q_x}{q_y} \delta_{11}$, 0. In absoluten Einheiten wurde $\delta_{11} = + 6{,}3 \cdot 10^{-8}$ gefunden.

Ein bemerkenswert einfaches Resultat folgt aus den obigen Formeln für die piezoelektrische Erregung des Quarzes durch einen Druck, dessen Richtung in der XY-Ebene liegt. Ist nämlich φ der Winkel zwischen der Druckrichtung und der X-Achse, so wird

$$a = -p\,\delta_{11}\cos 2\varphi \quad , \qquad b = p\,\delta_{11}\sin 2\varphi \quad ,$$

was besagt, daß das resultierende Moment bei stets gleicher absoluter Größe $p\,\delta_{11}$ in eine Richtung fällt, welche mit der X-Achse den Winkel -2φ bildet. Für die nach der Druckrichtung und der zu ihr senkrechten Richtung in der XY-Ebene genommenen Momente folgen aus (III) die Ausdrücke $-p\,\delta_{11}\cos 3\varphi$ bezw. $-p\,\delta_{11}\sin 3\varphi$, die durch Beobachtungen CZERMAKS eine Bestätigung gefunden haben.[1]

Zu einer vollständigen Prüfung der Theorie und Bestimmung aller Konstanten war es notwendig, bei verschiedenen, auch gegen die Koordinatenachsen geneigten Druckrichtungen zu beobachten. Eine solche Untersuchung ist von RIECKE und VOIGT[2] am Quarz und Turmalin durchgeführt worden. Die Beobachtungsmethode war im wesentlichen gleich der oben erwähnten von J. und P. CURIE; während aber letztere die Belastung des Kristallprismas varriierten, bis das entwickelte Potential demjenigen eines DANIELL gleich geworden war, verglichen RIECKE und VOIGT den durch eine konstante Belastung oder Entlastung (von 2 kg) erzeugten Elektrometerausschlag, welcher unter Berücksichtigung des Elektrizitätsverlustes aus den ersten fünf Umkehrpunkten abgeleitet wurde, mit demjenigen, welchen ein Normal-Clarkelement hervorbrachte. Um schließlich die Elektrizitätsmengen und damit die Momente in absolutem Maße zu erhalten, wurde die Kapazität der mit der belegten Kristallfläche verbundenen Elektrometerquadranten in analoger Weise, wie oben angedeutet, bestimmt; sie wurde bei allen Versuchen nahe gleich (nämlich = 69,3 cm) gefunden, da die Kapazität der Kristallflächen gegen die des Elektrometers sehr klein war. Es war daher bei dieser Beobachtungsmethode die Selbstinfluenz in den Kristallprismen ohne merklichen Einfluß.

Zu den Beobachtungen am Quarz dienten vier Parallelepipeda, welche alle ein zur X-Achse senkrechtes Flächenpaar, das mit der Stanniolbelegung versehen wurde, besaßen und im übrigen so orientiert waren, daß die Druckrichtung unter den Winkeln $\vartheta = 22^1/_2{}^0$, 45^0, $112^1/_2{}^0$, 135^0 in der YZ-Ebene gegen die Z-Achse geneigt war; außerdem wurde durch Kompression $\parallel X$ das (zufolge dem Resultat 4 von CURIE) dem Azimut $\vartheta = 90^0$ entsprechende Moment gefunden. Aus den Formeln (III) folgt, wenn q der belastete Querschnitt ist:

$$\frac{m_x q}{P q_x} = \delta_{11}\sin^2\vartheta - \delta_{14}\sin\vartheta\cos\vartheta \quad ,$$

so daß die Beobachtungen fünf lineare Gleichungen für δ_{11} und δ_{14} lieferten. Als Mittelwerte dieser Konstanten fanden sich

$$\delta_{11} = -6{,}45\cdot 10^{-8} \quad , \qquad \delta_{14} = +1{,}45\cdot 10^{-8} \quad ,$$

und nachstehende Tabelle zeigt, daß die hiermit nach obiger Formel berechneten Momente mit den beobachteten gut übereinstimmen:

	$\vartheta =$	$22^1/_2{}^0$	45^0	90^0	$112^1/_2{}^0$	135^0
$10^8\cdot\frac{m_x q}{p q_x}$	ber.	$-1{,}45$	$-3{,}96$	$-6{,}45$	$-5{,}00$	$-2{,}50$
	beob.	$-1{,}49$	$-4{,}02$	$-6{,}29$	$-5{,}10$	$-2{,}57$.

[1] P. CZERMAK, Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien **96**. 1217. 1887. W. VOIGT, Allgem. Theorie u. s. w. p. 45. — [2] E. RIECKE u. W. VOIGT, WIED. Ann. **45**. 523. 1892.

Mit Hilfe der von VOIGT[1] bestimmten Elastizitätskonstanten des Quarzes lassen sich aus δ_{11}, δ_{14} auch die piezoelektrischen Konstanten ε_{11} und ε_{14} berechnen; man findet (nach einigen Berichtigungen):

$$\varepsilon_{11} = -4{,}80 \cdot 10^4 \quad , \qquad \varepsilon_{14} = -1{,}34 \cdot 10^4 \quad .$$

Im vorhergehenden ist vorausgesetzt, daß die positive Y-Achse nach derjenigen Seite hin gerichtet ist, wo am positiven Ende der Z-Achse eine Fläche des positiven Rhomboeders liegt. Dann liegen die Flächen der trigonalen Pyramide $s = (11\bar{2}1)$ bei einem rechten Kristall am positiven, bei einem linken am negativen Ende der X-Achse. Da nun der untersuchte Kristall ein linker war, so besagt das negative Vorzeichen von δ_{11} und ε_{11}, daß durch Kompression bezw. Kontraktion dasjenige Ende einer polaren Nebenachse negativ elektrisch wird, an welchem die Flächen jener trigonalen Pyramide liegen. Diese Regel ergab sich auch aus den ersten qualitativen Versuchen von J. und P. CURIE[2] und zwar sowohl für linke, als für rechte Kristalle.

Für die piezoelektrischen Moduln des Quarzes ergaben später nach der oben beschriebenen, nur wenig modifizierten Methode ausgeführte Beobachtungen von POCKELS[3] die Werte:

$$\delta_{11} = -6{,}27 \cdot 10^{-8} \quad , \qquad \delta_{14} = +1{,}925 \cdot 10^{-8} \quad ;$$

ersterer stimmt nahe mit dem von J. und P. CURIE sowie dem von RIECKE und VOIGT gefundenen Werte überein, und auch P. CZERMAK[4] erhielt einen nahe gleichen Wert.

Eine weitere Bestimmung von δ_{11} durch NACHTIKAL[5], bei der die Größe der Belastung in weiten Grenzen variiert wurde, um die Genauigkeit der Proportionalität zwischen dem erregten Moment und dem Drucke zu prüfen, führte zu dem Resultat, daß $-\delta_{11}$ selbst mit dem Drucke π (in Dynen) ein wenig abnimmt, gemäß der Formel

$$-\delta_{11} = 6{,}54 \cdot 10^{-8} - 1{,}05 \cdot 10^{-16}\pi \quad .$$

Bei der Untersuchung des brasilianischen Turmalins benutzten RIECKE und VOIGT zwei rechtwinklige Prismen, deren Kanten parallel den früher festgelegten Koordinatenachsen, und zwei andere, deren Kanten bezw. parallel der X-Achse und unter $\pm 45^0$ gegen die Y- und Z-Achse geneigt waren; bei den fünf hierdurch gegebenen Druckrichtungen wurde die elektrische Ladung teils auf den zur Druckrichtung senkrechten, teils auf den zu ihr und zur X-Achse parallelen Flächen gemessen, wodurch acht Gleichungen für die vier Moduln δ_{15}, δ_{31}, δ_{33}, δ_{22} erhalten wurden. Deren Auflösung ergab

$$10^8 \cdot \delta_{22} = 0{,}676,\ 0{,}642,\ 0{,}743 \quad , \qquad \text{im Mitttel } 0{,}687 \quad ;$$
$$10^8 \cdot \delta_{15} = -11{,}02 \quad ;$$
$$10^8 \cdot \delta_{31} = -0{,}912 \ \text{ und } \ -0{,}845 \quad , \qquad \text{im Mittel } -0{,}88 \quad ;$$
$$10^8 \cdot \delta_{33} = -5{,}81 \ \text{ und } \ -5{,}65 \quad , \qquad \text{im Mittel } -5{,}73 \quad .$$

In einer späteren Arbeit (Gött. Nachr. 1898 Heft 2) berechnet VOIGT, indem er den einzelnen Resultaten den Beobachtungszahlen entsprechende Gewichte beilegt, etwas andere Mittelwerte, nämlich:

$$\delta_{22} = +0{,}687 \cdot 10^{-8} \quad , \qquad \delta_{15} = -11{,}03 \cdot 10^{-8} \quad ,$$
$$\delta_{31} = -0{,}744 \cdot 10^{-8} \quad , \qquad \delta_{33} = -5{,}77 \cdot 10^{-8} \quad .$$

---

[1] W. VOIGT, WIED. Ann. **31.** 721. 1887. — [2] J. u. P. CURIE, C. R. **91.** 383. 1880. — [3] F. POCKELS, Einfluß des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Kristalle, Teil II, § 4. Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen **39.** 1894. — [4] P. CZERMAK, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien. **96.** 1217. 1887. — [5] F. NACHTIKAL, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1899. p. 109.

Es sei bemerkt, daß nach NACHTIKAL δ_{33} hier ebenfalls ein wenig mit dem schon vorhandenen Drucke veränderlich ist und zwar dem absoluten Werte nach zunimmt; derselbe fand nämlich a. a. O.

$$-\delta_{33} = 5{,}60\cdot 10^{-8} + 1{,}77\cdot 10^{-16}\cdot\pi \quad .$$

Durch Einsetzung der von VOIGT[1] für denselben Kristall bestimmten Werte der Elastizitätskonstanten ergeben sich schließlich die piezoelektrischen Konstanten des Turmalins:

$$\varepsilon_{22} = +\,0{,}52\cdot 10^4 \quad , \qquad \varepsilon_{15} = -\,7{,}29\cdot 10^4 \quad ,$$
$$\varepsilon_{31} = -\,3{,}03\cdot 10^4 \quad , \qquad \varepsilon_{33} = -\,9{,}43\cdot 10^4 \quad .$$

Die Vorzeichen gelten unter der Voraussetzung, daß die $+Z$-Achse nach dem antilogen Pol, und die $+Y$-Achse nach der an jenem liegenden Fläche des Grund-Rhomboeders hin gerichtet ist.

Mit Hilfe der Werte der ε_{hk} läßt sich nun diejenige elektrische Erregung berechnen, welche durch eine gleichförmige Erwärmung ϑ hervorgerufen würde, sofern dieselbe nur durch die mit ihr verbundenen Deformationen wirkte.

Allgemein erhält man die „falsche" pyroelektrische Erregung, indem man in den Gleichungen (I) $x_x = a_1\vartheta$, $y_y = a_2\vartheta$, $\ldots x_y = a_6\vartheta$ setzt, wo a_1, a_2, a_3 die linearen Ausdehnungskoeffizienten parallel den Koordinatenachsen, a_4, a_5, a_6 die Koeffizienten der thermischen Winkeländerungen zwischen diesen Achsen bedeuten. Es ergibt sich so das schon p. 767 für die gesamte beobachtete Pyroelektrizität erwähnte Resultat, daß nur bei den Gruppen 1, 2, und denjenigen mit einer ausgezeichneten polaren Achse: 3, 5, 7, 8, 12, 13, 15, 16 ein elektrisches Moment durch gleichförmige Erwärmung hervorgerufen wird.

Speziell für die Gruppe 12, welcher der Turmalin angehört, wird

$$a = b = 0 \quad , \qquad c = (2\,a_1\,\varepsilon_{31} + a_3\,\varepsilon_{33})\,\vartheta = -\,p_3{}'\,\vartheta \quad .$$

Für den Turmalin ließ sich nunmehr die Frage, ob auch eine von den Deformationen unabhängige, „wahre" Pyroelektrizität existiert, entscheiden.[2] Zu diesem Zwecke wurden an demselben Turmalinkristall, der zu den piezoelektrischen Messungen gedient hatte, die Ausdehnungskoeffizienten mittels des FIZEAU-ABBEschen Dilatometers bestimmt und gefunden:

$$a_1 = (3{,}081 + 0{,}01235\,\vartheta)\,10^{-6} \quad , \qquad a_3 = (7{,}810 + 0{,}0215\,\vartheta)\cdot 10^{-6} \quad .$$

Mit diesen Werten berechnet sich die „Konstante der falschen Pyroelektrizität" für die Temperatur von 22,2°:

$$p_3{}' = 0{,}98 \quad .$$

Ferner wurde an Stäbchen aus eben demselben Kristall die gesamte pyroelektrische Erregung (welche die Resultierende aus der „falschen" und „wahren" ist) gemessen und zwar durch direkte Vergleichung mit der longitudinalen piezoelektrischen Erregung nach einer Methode, bei welcher keine merklichen Fehler durch Selbstinfluenz auftreten konnten. Diese, sich auf ein Temperaturintervall von ca. 5° und die Mitteltemperatur 22,2° beziehenden Beobachtungen ergaben

$$p_3 = -\frac{\partial c}{\partial\vartheta} = 1{,}21 \quad ,$$

ein Wert, der mit dem Durchschnitt der von RIECKE bestimmten (vgl. p. 774) nahe übereinstimmt.

Somit folgt das prinzipiell wichtige Resultat, daß die pyroelektrische Erregung zwar zum größten Teil (zu etwa $^4/_5$) von der Dilatation herrührt, aber

[1] W. VOIGT, WIED. Ann. **41**. 722. 1890. — [2] W. VOIGT, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1898, Heft 2; WIED. Ann. **66**. 1030. 1898.

nicht ausschließlich, sondern daß der Turmalin auch wahre Pyroelektrizität zeigt, d. h. auch bei verhinderter Dilatation durch Temperaturänderung elektrisch erregt würde.

Außer am Quarz und Turmalin wurden quantitative Bestimmungen des piezoelektrischen Verhaltens bisher nur am Natriumchlorat und Seignettesalz ausgeführt.[1] Die Kristalle des Natriumchlorats gehören der Gruppe 20 an, welche durch eine piezoelektrische Konstante charakterisiert ist. Dieselbe läßt sich am einfachsten bestimmen durch Beobachtungen, bei welchen ein Druck p parallel der Halbierungslinie des Winkels zwischen zwei Würfelnormalen — etwa der Y- und X-Achse — ausgeübt, und das erregte Moment in der Richtung der dritten Würfelnormale (der Z-Achse) gemessen wird; es ist nämlich nach den Gleichungen (V), je nachdem die Druckrichtung den Winkel $(+X^0, +Y^0)$ oder $(+X^0, -Y^0)$ halbiert,

$$a = 0 \quad , \quad b = 0 \quad , \quad c = \mp \tfrac{1}{2}\delta_{14}p \quad .$$

Die Forderung der Theorie, daß jenen beiden Druckrichtungen entgegengesetzt gleiche Momente entsprechen sollen, fand sich völlig bestätigt; denn bei der ersten wurde

$$\frac{c}{p} = 0{,}03505 \cdot C \cdot 10^{-8} \quad ,$$

bei der zweiten

$$= -0{,}03515 \cdot C \cdot 10^{-8}$$

beobachtet, wo C die Kapazität des Elektrometers u. s. w. bezeichnet; diese wurde $= 69{,}0$ cm bestimmt, und somit

$$\delta_{14} = -4{,}84 \cdot 10^{-8} \quad .$$

Beobachtungen an einer Platte, die parallel einer Oktaederfläche geschliffen war und senkrecht zu dieser gepreßt wurde, ergaben für das durch die Druckeinheit entwickelte Moment in dieser Richtung den Wert $2{,}9 \cdot 10^{-8}$, während derselbe nach der Theorie

$$\frac{-\delta_{14}}{\sqrt{3}} = 2{,}79 \cdot 10^{-8}$$

sein muß. — Das Koordinatensystem war hier so gewählt, daß eine der am Kristall auftretenden Tetraederflächen im ersten Oktanten lag; somit bedeutet das negative Vorzeichen von δ_{14}, daß durch (homogene) Kompression parallel einer Würfeldiagonale dasjenige Ende derselben, an welchem die Würfelecke durch eine Tetraederfläche abgestumpft ist, positiv elektrisch wird.

Die Kristalle der hemiedrischen Gruppe des rhombischen Systems (5), in welcher das Seignettesalz (rechtsweinsaures Kali-Natron) kristallisiert, besitzen drei verschiedene piezoelektrische Moduln, welche sich, wie die Formeln (VI) zeigen, durch Kompression parallel den Halbierungslinien der Winkel zwischen je zwei der Symmetrieachsen X, Y, Z bei analoger Versuchsanordnung, wie beim Natriumchlorat, bestimmen lassen. Bei der Ausführung derjenigen Beobachtungen, wobei das erregte Moment in die kristallographische a-Achse fiel, zeigten sich jedoch eigentümliche, wahrscheinlich von innerer Leitungsfähigkeit der Kristalle herrührende Schwierigkeiten, infolge deren hinsichtlich des Moduls δ_{14} nur ermittelt werden konnte, daß er einen sehr großen positiven Wert von etwa $1000 \cdot 10^{-8}$ besitzt; für die anderen Moduln ergaben sich die Werte

$$\delta_{25} = -165 \cdot 10^{-8} \quad , \qquad \delta_{36} = +35{,}4 \cdot 10^{-8} \quad .$$

[1] F. Pockels, l. c., II. Teil, § 4 und V. Teil, § 4.

Bemerkenswert sind die sehr großen absoluten Beträge von δ_{14} und δ_{25}, die zeigen, daß die piezoelektrische Erregbarkeit des Seignettesalzes ganz außerordentlich viel größer ist, als die der anderen bisher quantitativ untersuchten Kristalle; ferner das verschiedene Vorzeichen der Konstanten, welches u. a die Folge hat, daß es beim Seignettesalz keine Richtung gibt, für welche, wie bei den Kristallen der Gruppe 19 und 20 für die Oktaedernormalen, das durch einseitigen Druck erregte Moment in die Druckrichtung fällt. —

Wenn es sich um die elektrische Erregung durch nicht homogene Deformationen, wie Biegung oder Torsion, handelt, so entsteht eine erhebliche Komplikation dadurch, daß die elektrische Polarisation nicht mehr durch eine Oberflächenbelegung allein ersetzbar ist, und daß daher zur Anwendung der Theorie auf die gebräuchlichen Messungsmethoden und selbst auf die qualitativen Beobachtungsmethoden (das Bestäubungsverfahren) die im allgemeinen schwierige Berechnung des Potentials der ganzen elektrischen Verteilung notwendig wird. In gewissen Fällen, so für die gleichförmige Biegung und Torsion eines gegen seinen Durchmesser langen Kreiszylinders mit freier Mantelfläche, läßt sich aber diese Berechnung sogar unter Berücksichtigung der Selbstinfluenz durchführen.[1] Von besonderem Interesse ist unter den Resultaten der folgende Satz: „Ein beliebig orientierter Kreiszylinder aus einem piezoelektrischen Kristall, dessen Länge groß ist gegen seinen Durchmesser, wird durch gleichförmige Biegung oder Torsion, wenn überhaupt, jederzeit so erregt, daß sich seine Mantelfläche in vier gleiche, zur Achse parallele Zonen abwechselnd entgegengesetzter elektrischer Wirkung teilt.“ Dieser Satz enthält nämlich die Erklärung einer eigentümlichen Beobachtung von RÖNTGEN[2], welcher an Quarzzylindern, deren Achsen der Hauptachse des Quarzes parallel sein sollten, bei Torsion eine Elektrisierung des Mantels in vier solchen, durch eine Symmetrieebene des Quarzes und die dazu senkrechte getrennten Zonen beobachtete und glaubte, daraus auf eine niedere Symmetrie des Quarzes schließen zu müssen. Nach obigem Satze wird man die Ursache dieser Erscheinung lediglich in einer geringen Abweichung der Zylinderachse von der Hauptachse des Quarzes sehen, zumal RÖNTGEN selbst erwähnt, daß deren Orientierung keine genaue war. — Die piezoelektrische Erregung eines Zylinders in dem praktisch allerdings weniger wichtigen Falle der Deformation durch mechanische Einwirkung auf die Mantelfläche ist (jedoch ohne Rücksicht auf Selbstinfluenz) von SOMIGLIANA behandelt worden.[3]

Endlich wollen wir noch auf einige Anwendungen der VOIGTschen Theorie auf die pyroelektrische Erregung durch ungleichförmige Erwärmung kurz hinweisen, wenngleich wir wegen der Einzelheiten dieser Untersuchungen auf die Originalabhandlung[4] verweisen müssen. Der eine Fall ist derjenige einer oberflächlichen Erwärmung oder Abkühlung einer Kristallkugel. Unter der Voraussetzung nämlich, daß nur eine sehr dünne oberflächliche Schicht der Kugel eine von derjenigen des Inneren merklich verschiedene Temperatur besitzt, läßt sich das im allgemeinen sehr schwierige Problem der elektrischen Erregung durch ungleichförmige Temperaturverteilung in gewisser Annäherung lösen. Um die Wirkung derselben auf äußere Punkte zu bestimmen, ist dann im allgemeinen wieder die Berechnung des Potentials notwendig; bei denjenigen Kristallen jedoch, welche durch gleichförmige Erwärmung nicht elektrisch werden, genügt im Falle einer Kugel die Kenntnis der elektrischen Momente, weil bei ihnen das Potential in derselben Weise mit der Richtung variiert, wie die Dichte der scheinbaren Oberflächenbelegung. Diese Bedingung ist erfüllt beim Quarz, und da für

[1] W. VOIGT, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1894. Nr. 4; WIED. Ann. **55**. 701. 1895. — [2] W. C. RÖNTGEN, ibid. **39**. 16—24. 1890. — [3] C. SOMIGLIANA, Ann. di Mat. (2) **20**. 1892. — [4] W. VOIGT, Allgemeine Theorie der piezo- und pyroelektrischen Erscheinungen §§ 11 u. 12; Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1894. Nr. 4. p. 26.

diesen das elektrische Verhalten einer erkaltenden Kugel von RÖNTGEN[1] nach dem Bestäubungsverfahren untersucht worden ist, so ist hier eine Prüfung der Theorie möglich. Die von letzterem beobachteten Erscheinungen, insbesondere die Teilung der Kugeloberfläche in sechs abwechselnd entgegengesetzt elektrische Felder, welche durch die zu den polaren Nebenachsen senkrechten Meridianebenen ausgeschnitten werden, stimmen mit den Resultaten der Theorie völlig überein.

Das zweite Problem ist dasjenige der elektrischen Erregung einer kreisförmigen, senkrecht zur Hauptachse geschnittenen Quarzplatte, welche entweder vom Zentrum oder vom Rande her erwärmt wird. Die Theorie zeigt hier, daß in der Nähe des Randes eine Teilung in sechs abwechsend positive und negative Felder eintreten muß und zwar so, daß der Teil, welcher die $+X$-Achse enthält, bei Erwärmung von der Mitte aus negativ, bei Erwärmung vom Rande her positiv elektrisch wird, falls $\varepsilon_{11} < 0$ ist. Auch dieses Resultat steht in vollem Einklange mit Beobachtungen, welche RÖNTGEN[2] unter den angegebenen Bedingungen ausgeführt hat.

Molekulartheorien der Piezo- und Pyroelektrizität.

Die Vorstellung von einer permanenten elektrischen Polarität der Moleküle, welche W. THOMSON sich zur Erklärung der Pyroelektrizität des Turmalins gebildet hatte, hat RIECKE[3] auf alle elektrisch erregbaren Kristalle ausgedehnt und zur Grundlage einer molekularen Theorie der piezo- und pyroelektrischen Erscheinungen gemacht, welche in ihren Resultaten mit der allgemeinen VOIGTschen Theorie vollkommen übereinstimmt. RIECKE macht die Annahme, daß die Mittelpunkte der Moleküle nach einem Raumgitter, welches den Symmetriecharakter des betreffenden Kristallsystems besitzt, angeordnet sind, und daß jedes Molekül von einem System positiver und negativer elektrischer Pole von entsprechender oder höherer Symmetrie umgeben ist; die Moleküle selbst betrachtet er als dielektrisch polarisierbare Kugeln. Im allgemeinen werden schon im natürlichen Zustande des Kristalls von den die Moleküle umgebenden Polsystemen elektromotorische Kräfte ausgeübt werden, und dementsprechend permanente elektrische Momente vorhanden sein; diese entziehen sich aber der Beobachtung, weil sie durch eine induzierte Oberflächenbelegung in ihrer Wirkung nach außen kompensiert werden. Es handelt sich daher nur um die Bestimmung derjenigen elektromotorischen Kräfte, welche durch die mit elastischen oder thermischen Deformationen verbundenen gegenseitigen Verschiebungen und Drehungen der Moleküle neu erregt werden. Die von den einzelnen Polsystemen ausgeübten elektrischen Kräfte werden durch Differentialquotienten von Kugelfunktionen verschiedener Grade ausgedrückt, und somit die gesamten Änderungen der elektromotorischen Kraft durch dreifache Summen über solche Ausdrücke, welche eine Vereinfachung erfahren, wenn man die Symmetrieeigenschaften der Raumgitter einführt. Die induzierten Momente ergeben sich schließlich als lineare Funktionen der Deformationsgrößen mit jenen Summen als Koeffizienten. RIECKE zeigt nun, daß diese linearen Funktionen genau dieselbe Form, welche sie zufolge der Theorie von VOIGT besitzen müssen (vgl. p. 776—777), annehmen, wenn man folgende Polsysteme oder gewisse Kombinationen derselben voraussetzt.

I. Das einachsige Polsystem (Γ): ein Dipol, d. h. zwei entgegengesetzt gleiche elektrische Massenpunkte auf entgegengesetzten Seiten des Molekülmittelpunktes.

---

[1] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **19**. 513—515. 1883. — [2] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **19**. 515. 1883. — [3] E. RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1891. p. 191; Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen **38**. 1892.

II. Das trigonale Polsystem (E): abwechselnd entgegengesetzt gleiche Pole in den Ecken eines mit dem Molekül konzentrischen regulären Sechsecks.

III. Das dihexagonale Polsystem (H): abwechselnd positive und negative Pole in den Ecken zweier regulärer Zwölfecke, die in zwei parallelen Ebenen symmetrisch zum Molekül liegen und um 30^0 gegeneinander gedreht sind.

IV. Das tetraedrische Polsystem (Δ): vier positive und vier negative Pole in den Ecken eines Würfels so verteilt, daß die gleichnamigen je die Ecken eines regulären Tetraeders bilden.

V. Das ditetragonale Polsystem (Θ): analog dem dihexagonalen, nur aus Achtecken statt aus Zwölfecken gebildet.

Folgende Übersicht zeigt, welche von diesen Polsystemen den einzelnen Kristallgruppen, die wie auf p. 776 numeriert werden mögen, zukommen.

1., 2., 3., 5., 7., 15.: Γ. — 4. 9. 19., 20.: Δ. — 6.: Θ. — 8.: Θ kombiniert mit Γ. — 10.: Δ in zwei um 45^0 gegeneinander gedrehten Stellungen. — 11.: E mit H. — 12.: Γ mit E. — 13.: Γ, H und E in zwei um 90^0 verschiedenen Stellungen. — 14.: H. — 16.: Γ mit H. — 17.: E. — 18.: E in zwei um 90^0 verschiedenen Stellungen.

Wie man sieht, besitzen diese Polsysteme zum Teil höhere Symmetrie, als die Kristalle der betreffenden Gruppe. Da dies in gewissem Grade unwahrscheinlich ist, so hat Voigt[1] gezeigt, wie man die Rieckesche Molekulartheorie ohne Spezialisierung der Polsysteme durchführen kann, indem man lediglich über das Potential der Polsysteme die Annahme macht, daß es die Symmetrieeigenschaften der Kristallgruppe besitzt (— die Symmetrie des Polsystems selbst kann in manchen Fällen eine niedrigere sein —). Ferner hat Voigt die Moleküle selbst hinsichtlich ihrer dielektrischen Polarisierbarkeit als kristallinisch mit der Symmetrie des ganzen Kristalls behandelt, wodurch die Schlußresultate übrigens der Form nach keine Änderung erfahren.

Spezielle Polsysteme, welche Potentiale von den vorausgesetzten Symmetrieeigenschaften besitzen, konstruiert Voigt in systematischer Weise durch das Verfahren der „Multiplikation nach verschiedenen Richtungen", darin bestehend, daß man zunächst mit einem einfachen Polpaare (einachsigen Polsystem) dasjenige verbindet, welches aus ihm durch eine unendlich kleine Verschiebung λ nach einer beliebigen Richtung l und gleichzeitige Umkehrung der Vorzeichen erhalten wird, dann auf dieses System von vier Polen dasselbe Verfahren anwendet u. s. f. Das Potential eines so konstruierten Polsystems hat stets die Form

$$P = \varkappa \frac{\partial^\nu \left(\frac{1}{r}\right)}{\partial l_0^\alpha \, \partial l_1^\beta \, \partial l_2^\gamma \ldots}\,,$$

wo α, β, γ ... die Anzahl der Multiplikationen in den einzelnen Richtungen, ν die Gesamtzahl der Multiplikationen bezeichnet. Voigt gibt a. a. O. p. 662 bis 668 eine tabellarische Übersicht darüber, wie die Multiplikationsrichtungen für die einzelnen Kristallgruppen deren Symmetriecharakter entsprechend zu wählen sind; ihre Anzahl ν ist für die Gruppen mit Zentrum der Symmetrie stets gerade, für die Gruppen ohne ein solches ungerade. Von den Rieckeschen Polsystemen tritt hier nur das tetraedrische auf, die anderen würden erst durch Kombination mehrerer der Voigtschen zu erhalten sein, mit Ausnahme des einachsigen, welches wegen seiner unendlichzähligen Symmetrieachse überhaupt nicht vorkommen kann.

Wie schon erwähnt, haben die von Voigt angegebenen Polsysteme den Vorzug, genau der Symmetrie der Kristallstruktur zu entsprechen, — was nament-

[1] W. Voigt, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1893. p. 649.

lich von Wichtigkeit ist, wenn man den elektrischen Kräften einen bestimmenden Einfluß bei der Kristallbildung zuschreiben will. — Dazu kommt noch der andere, daß sie keine permanenten Momente besitzen, wodurch die Annahme einer im natürlichen Zustande der Kristalle jene kompensierenden Oberflächenbelegung, welche eine sehr große Dichtigkeit besitzen und dann zu gewissen, noch nicht beobachteten Erscheinungen Anlaß geben müßte, in Wegfall kommt. In der Tat scheinen ja die p. 774 erwähnten Versuche am Turmalin die Existenz sehr großer permanenter Momente, wie die RIECKEsche Molekulartheorie sie fordert, auszuschließen. Andererseits haben die VOIGTschen Polsysteme freilich den Nachteil, bei manchen Kristallgruppen aus einer sehr großen Anzahl von einzelnen Polen zu bestehen, was indessen weniger bedenklich erscheint, wenn man erwägt, daß die hier betrachteten Kristallmoleküle sich aus einer großen Anzahl chemischer Moleküle zusammensetzen können.

Abgesehen von den besprochenen Modifikationen der RIECKEschen Molekulartheorie schlägt VOIGT[1] auch eine Auffassung vor, welche sich von derjenigen RIECKES prinzipiell darin unterscheidet, daß die Moleküle nicht als dielektrisch polarisierbar, dagegen die mit ihnen verbundenen elektrischen Pole als gegeneinander verschiebbar betrachtet werden; dann würden sowohl die elektrische Erregung durch Deformationen, wie auch die dielektrische Polarisation im elektrischen Felde lediglich durch Verschiebungen der elektrischen Pole (oder der Elektronen nach moderner Auffassung) im Molekül verursacht sein. Nimmt man an, daß jene Verschiebungen den Deformationen des Volumelements proportional, aber für ungleichwertig gelegene Pole verschieden sind, so kommt man unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse wieder zu denselben linearen Beziehungen zwischen den Deformationen und den durch sie erregten Momenten, welche VOIGT ursprünglich ohne Benutzung einer speziellen Vorstellung abgeleitet hatte.

Einer speziellen Annahme, welche der soeben besprochenen Vorstellung von VOIGT entspricht, hat sich Lord KELVIN[2] bedient, um das piezoelektrische Verhalten des Quarzes (für Druckrichtungen senkrecht zur Hauptachse) zu erklären. Er nimmt an, daß die Moleküle sechs abwechselnd positiv und negativ geladene Atome enthalten, die im natürlichen Zustande in den Ecken eines regulären Sechsecks angeordnet sind (also ein „trigonales Polsystem" bilden) und bei Deformationen des Kristalls ihren Abstand vom Mittelpunkte des Moleküls, sowie die Lage auf den die Molekülmittelpunkte verbindenden Geraden beibehalten; indem dann die von letztgenannten Geraden gebildeten Dreiecke ungleichseitig werden, nimmt jedes Molekül ein elektrisches Moment an, und es ist leicht zu zeigen, daß die so entstehenden Momente dem von der allgemeinen Theorie gelieferten Gesetze folgen. Lord KELVIN sucht auch wahrscheinlich zu machen, daß Potentialdifferenzen der Atome von der Größenordnung derjenigen zwischen Kupfer und Zink ausreichen würden, um die beobachtete Stärke der piezoelektrischen Erregung des Quarzes zu erklären.

Eine verwandte Vorstellung, nach welcher die Moleküle aus Teilen von konstanter, durch Kontakt verursachter elektrischer Potentialdifferenz bestehen, aber die Entstehung bezw. Änderung des elektrischen Moments nicht auf eine Verschiebung dieser Teile innerhalb des Moleküls, sondern auf die gegenseitige Lagenänderung der Moleküle zurückgeführt wird, haben J. und P. CURIE[3] schon 1881 angewandt, um die elektrische Erregung des Turmalins durch Kontraktion parallel der Hauptachse zu erklären. Sie denken sich einen

[1] W. VOIGT, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1893. p. 669. Die Möglichkeit einer Veränderung der Polsysteme selbst hat auch E. RIECKE schon erwähnt (Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1891. p. 194), aber weiterhin von der Betrachtung ausgeschlossen. — [2] Lord KELVIN, Phil. Mag. (5) **36**. 331. 1893. — [3] J. u. P. CURIE, C. R. **92**. 351. 1881.

Turmalinkristall analog einer Säule aus Paaren zusammengelöteter Kupfer- und Zinkplatten, welche durch isolierende elastische Zwischenlagen voneinander getrennt sind; bei der Kompression einer solchen Säule ändert sich die Kapazität der von je zwei einander gegenüberstehenden Metallplatten gebildeten Kondensatoren, und infolge davon werden auf den beiden Endplatten entgegengesetzt gleiche Elektrizitätsmengen frei. Lord KELVIN[1] hat später ein solches Modell eines piezoelektrischen Kristalls mit einer polaren Achse wirklich ausgeführt, ohne die Andeutung von J. und P. CURIE zu kennen, und hat gezeigt[2], wie man auf Grund desselben Prinzips ein Modell eines ganz beliebigen piezoelektrischen Kristalls konstruieren könnte. Die Moleküle eines solchen werden dabei durch starre Körper von beliebiger Gestalt dargestellt, deren Oberfläche aus Stücken verschiedener metallischer Leiter zusammengesetzt ist, welche sich durch Kontaktelektrizität stets auf konstante Potentialdifferenzen laden; diese Moleküle sollen nach Raumgittern angeordnet und gleichsam durch nichtleitende elastische Federn miteinander verbunden sein. Lord KELVIN hebt hervor, daß dieser Anschauung zufolge Temperaturänderungen auch dann, wenn die sie von Natur begleitenden Deformationen durch mechanische Einwirkung verhindert werden, elektrische Momente erregen können, so daß sich die schon p. 775 erwähnte, durch drei der Temperaturänderung proportionale Glieder erweiterte Form des allgemeinen VOIGTschen Ansatzes (I) ergeben würde. Diese Ergänzungsglieder können natürlich nur bei denjenigen, p. 768 ff. angeführten Kristallgruppen auftreten, bei denen eine elektrische Erregung durch gleichförmige Erwärmung möglich ist.

III. Deformation piezoelektrischer Kristalle im elektrischen Felde.

Mittels der Prinzipien der Thermodynamik läßt sich zeigen, daß ein durch elastische Deformation elektrisch polarisierbarer Kristall umgekehrt, wenn er durch ein äußeres elektrisches Feld polarisiert wird, Deformationen erleiden muß, und zwar lassen sich diese Deformationen quantitativ voraus bestimmen, wenn die piezoelektrischen Konstanten bezw. Moduln bekannt sind. Diese reziproken Beziehungen sind zuerst von LIPPMANN[3] für einen speziellen Fall, sodann allgemein von POCKELS[4] aufgestellt worden. Am einfachsten gestaltet sich ihre Ableitung mit Hilfe des Ausdrucks für die freie Energie der Volumeinheit eines Kristalls, welcher sich im Zustande homogener dielektrischer Polarisation und homogener elastischer Deformation befindet.[5] Bezeichnet man das gewöhnliche elastische Potential: $\frac{1}{2}s_{11}X_x^2 + \frac{1}{2}s_{22}Y_y^2 + \ldots + s_{16}X_xX_y$ mit f, die elektrischen Feldkomponenten mit A, B, C, die Konstanten der dielektrischen Polarisation für die elektrischen Symmetrieachsen, welche als Koordinatenachsen gewählt werden sollen, mit $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$, ferner die Temperatur, bezogen auf eine Normaltemperatur Θ als Nullpunkt, mit ϑ, die thermischen Deformationskoeffizienten mit $a_1 \ldots a_6$, die Dichte mit ε, die spezifische Wärme bei konstanten Drucken mit c, das mechanische Wärmeäquivalent mit $\mathfrak{A}$ und endlich die drei pyroelektrischen Konstanten (ohne eine Annahme über ihren Zusammenhang mit den piezoelektrischen zu machen) mit p_1, p_2, p_3, so gilt für die freie Energie, lediglich auf Grund der

[1] Lord KELVIN, Phil. Mag. (5) **36**. 342. 384. — [2] Lord KELVIN, ibid. (5) **36**. 453; C. R. **117**. 463. 1893. — [3] G. LIPPMANN, Ann. Chim. Phys. (5) **24**. 164. 1881; Journ. de phys. (1) **10**. 391. — [4] F. POCKELS, N. Jahrb. f. Miner. Beil.-Bd. **7**. 224. 1890. — [5] P. DUHEM, Leçons sur l'Électricité et le Magnétisme **2**. 467. 1892; Ann. de l'École Normale Supérieure (3) **9**. 167. 1892 (vgl. dazu eine Berichtigung von F. POCKELS, N. Jahrb. f. Miner. Beil.-Bd. **8**. 407. 1892). Ferner E. RIECKE, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1893. p. 3—13, und allgemeiner W. VOIGT, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1894. Nr. 4 oder WIED. Ann. **55**. 701. 1895.

Entwickelung nach Potenzen ihrer Argumente $X_x \ldots X_y$, A, B, C und ϑ, der folgende Ausdruck:

$$\text{(VII)} \quad \left\{ \begin{aligned} F = f - \frac{1}{2}(\varkappa_1 A^2 + \varkappa_2 B^2 + \varkappa_3 C^2) - \frac{1}{2}\frac{\mathfrak{A}\varepsilon c \vartheta^2}{\Theta} \\ + A(\delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y) \\ + B(\delta_{21} X_x + \delta_{22} Y_y + \delta_{23} Z_z + \delta_{24} Y_z + \delta_{25} Z_x + \delta_{26} X_y) \\ + C(\delta_{31} X_x + \delta_{32} Y_y + \delta_{33} Z_z + \delta_{34} Y_z + \delta_{35} Z_x + \delta_{36} X_y) \\ - \vartheta(a_1 X_x + a_2 Y_y + a_3 Z_z + a_4 Y_z + a_5 Z_x + a_6 X_y) \\ - \vartheta(p_1 A + p_2 B + p_3 C) \quad . \end{aligned} \right.$$

Nun liefern die negativen partiellen Differentialquotienten von F nach den elektrischen Feldkomponenten die elektrischen Momente a, b, c, und diejenigen nach den elastischen Druckkomponenten die Deformationen. Also erhält man erstens

$$\begin{aligned} a &= \varkappa_1 A - (\delta_{11} X_x + \delta_{12} Y_y + \delta_{13} Z_z + \delta_{14} Y_z + \delta_{15} Z_x + \delta_{16} X_y) + p_1 \vartheta \quad , \\ b &= \varkappa_2 B - (\delta_{21} X_x + \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + \delta_{26} X_y) + p_2 \vartheta \quad , \\ c &= \varkappa_3 C - (\delta_{31} X_x + \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad + \delta_{36} X_y) + p_3 \vartheta \quad , \end{aligned}$$

welche Formeln die bekannten Gesetze für die dielektrische Polarisation durch äußere elektrische Kräfte, sowie jene für die piezoelektrische und pyroelektrische Erregung enthalten. Zweitens aber ergibt sich

$$\text{(VIII)} \quad \left\{ \begin{aligned} x_x &= -(s_{11} X_x + \ldots + s_{16} X_y) - (\delta_{11} A + \delta_{21} B + \delta_{31} C) \quad , \\ y_y &= -(s_{21} X_x + \ldots + s_{26} X_y) - (\delta_{12} A + \delta_{22} B + \delta_{32} C) \quad , \\ z_z &= -(s_{31} X_x + \ldots + s_{36} X_y) - (\delta_{13} A + \delta_{23} B + \delta_{33} C) \quad , \\ y_z &= -(s_{41} X_x + \ldots + s_{46} X_y) - (\delta_{14} A + \delta_{24} B + \delta_{34} C) \quad , \\ z_x &= -(s_{51} X_x + \ldots + s_{56} X_y) - (\delta_{15} A + \delta_{25} B + \delta_{35} C) \quad , \\ x_y &= -(s_{61} X_x + \ldots + s_{66} X_y) - (\delta_{16} A + \delta_{26} B + \delta_{36} C) \quad , \end{aligned} \right.$$

und in diesen Formeln gibt der Ausdruck in der zweiten Klammer rechts die Deformationen, welche der Kristall im elektrischen Felde, ohne mechanischen Kräften ausgesetzt zu sein, erleidet. Man sieht, daß diese Deformationen bei gegebenem elektrischen Felde (einschließlich der Wirkung der Selbstinfluenz des Kristalls, wenn solche vorhanden) aus den piezoelektrischen Moduln allein ohne Kenntnis der Elastizitätskonstanten und der dielektrischen Polarisationskonstanten berechnet werden können; es ist also, abgesehen von der durch die Kleinheit der Deformationen bedingten Schwierigkeit, eine experimentelle Prüfung der Theorie leicht möglich. Eine solche ist in der Tat von J. und P. CURIE[1] am Quarz ausgeführt worden. Die fraglichen Deformationen sind beim Quarz gegeben durch:

$$\text{(IX)} \quad \left\{ \begin{aligned} x_x = \delta_{11} A \quad , \quad y_y = -\delta_{11} A \quad , \quad z_z = 0 \quad , \quad y_z = \delta_{14} A \quad , \\ z_x = -\delta_{14} B \quad , \quad x_y = -2\delta_{11} B \quad . \end{aligned} \right.$$

Dielektrische Polarisation parallel der X-Achse bewirkt also (außer einer geringen Winkeländerung in der YZ-Ebene) eine Dilatation parallel der X-Achse und eine gleich große Kontraktion in der Richtung der Y-Achse, oder umgekehrt. Die Dilatation in der Richtung der elektrischen Kraftlinien haben die genannten Forscher in sehr sinnreicher Weise durch ein piezoelektrisches Manometer sichtbar gemacht, d. h. durch eine Anordnung, bei welcher ein durch Ladung seiner

[1] J. u. P. CURIE, C. R. **93.** 1137. 1881; Journ. de phys. (2) **8.** 149. 1889; Lumière électrique **30.** 423. 479. 521. 1888.

zur X-Achse senkrechten Endflächen sich dilatierendes Quarzprisma durch seine Ausdehnung eine ebenso orientierte Quarzplatte komprimierte und dadurch auf deren Endflächen eine durch ein empfindliches Elektrometer nachweisbare Elektrizitätsentwickelung veranlaßte. Zu wirklichen Messungen eignete sich freilich dieser Apparat nicht; solche konnten aber für die Dilatation parallel der Y-Achse einfach mit Hilfe eines Fühlhebels und Mikroskops ausgeführt werden, weil sich in diesem Falle die Längenänderung dadurch sehr steigern läßt, daß man die Dimension der Quarzplatte parallel Y möglichst groß und gleichzeitig in der Richtung X, d. i. senkrecht zu den zu ladenden Flächen, möglichst klein macht. Die bei diesen Messungen von J. und P. CURIE erhaltenen Resultate stimmten sehr gut mit denen überein, welche die Berechnung mit Hilfe der von ihnen bestimmten Konstante δ_{11} ergab. — J. und P. CURIE haben die elektrische Dilatation des Quarzes sogar zur Konstruktion eines Elektrometers benutzt[1], welches vor den meisten anderen den Vorteil besitzt, daß seine Ausschläge in weiten Grenzen dem Potential einfach proportional sind. Dasselbe besteht aus zwei sehr dünnen Quarzplatten von der eben beschriebenen Orientierung, welche mit den Breitseiten so aneinander gekittet sind, daß die $+X$-Achse in beiden entgegengesetzt gerichtet ist, und die folglich bei der elektrischen Ladung der Außenflächen entgegengesetzte Längenänderungen erleiden, wodurch eine Krümmung der Doppelplatte entsteht, die mittels mikroskopischer Ablesung genau meßbar ist.

IV. Änderung der Doppelbrechung piezoelektrischer Kristalle im elektrischen Felde.

RÖNTGEN[2] und KUNDT[3] haben nahezu gleichzeitig gefunden, daß ein Quarzkristall, so in ein elektrisches Feld gebracht, daß die Kraftlinien senkrecht zur Hauptachse verlaufen, optisch zweiachsig wird, und daß diese Änderung der Doppelbrechung qualitativ mit derjenigen übereinstimmt, welche durch die soeben behandelte Deformation des Kristalls verursacht werden muß; dieser Erklärung schloß sich auch CZERMAK[4] an, der die Erscheinung weiter verfolgte. POCKELS[5] hat jedoch gezeigt, daß sich die fraglichen optischen Änderungen in völliger Übereinstimmung mit den Beobachtungen auch ohne die Voraussetzung, daß sie lediglich von den im elektrischen Felde stattfindenden Deformationen herrühren, aus den Symmetrieverhältnissen ableiten lassen, und daß es erst quantitativer Untersuchungen bedarf, um über die Richtigkeit jener Annahme zu entscheiden. Derselbe hat sodann durch hierauf gerichtete Messungen[6] für Quarz, Natriumchlorat und Seignettesalz nachgewiesen, daß die erwähnte Annahme tatsächlich nicht zutrifft, mithin die elektrische Polarisation das optische Verhalten dieser Kristalle quantitativ anders beeinflußt, als die mit ihr verbundene Deformation es tun würde, wenn sie durch mechanische Einwirkung hervorgebracht wäre. Die Änderung der Doppelbrechung des Quarzes im elektrischen Felde kann ebenfalls zur Konstruktion eines, vorzugsweise zur Messung hoher Spannungen geeigneten Elektrometers nutzbar gemacht werden.[7]

[1] J. u. P. CURIE, C. R. **106**. 1287. 1888; Lumière électr. **31**. 66. 1888. — [2] W. C. RÖNTGEN, WIED. Ann. **18**. 227 u. 547. 548. 1883; **19**. 320. 1883. — [3] A. KUNDT, ibid. **18**. 230. 1883. — [4] P. CZERMAK, Sitzungsber. Akad. d. Wiss. Wien **97**. (2) 301—324. 1888. — [5] F. POCKELS, N. Jahrb. f. Miner. Beil.-Bd. **7**. 201. 1890. — [6] F. POCKELS, Einfluß des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Kristalle (Abhandl. Ges. d. Wiss. Göttingen **39**. 1894). — [7] F. POCKELS, Verh. d. Ges. deutscher Naturf. u. Ärzte 1897. **2**. 56; „Mechaniker" **7**. 29. 1899.

V. Umkehrbare Temperaturänderung pyroelektrischer Kristalle im elektrischen Felde.

Da die negative partielle Ableitung der freien Energie F nach der Temperatur die Entropie, bezw. deren Überschuß über diejenige im Normalzustande, liefert, so wird diese zufolge dem Ansatz VII:

$$\mathfrak{A}\, U = \frac{\mathfrak{A}\, \varepsilon\, c\, \vartheta}{\Theta} + (a_1 X_x + a_2 Y_y + \ldots + a_6 X_y) + p_1 A + p_2 B + p_3 C \quad ,$$

und daraus folgt die Wärmezufuhr, welche erforderlich ist, um bei gleichzeitig stattfindenden Änderungen $X_x \ldots X_y$ und A, B, C die Temperaturerhöhung ϑ zu bewirken,

$$\text{(X)} \qquad Q = \Theta\, U = \varepsilon\, c\, \vartheta + \frac{\Theta}{\mathfrak{A}}(a_1 X_x + \ldots + a_6 X_y) + \frac{\Theta}{\mathfrak{A}}(p_1 A + p_2 B + p_3 C) \quad .$$

Das letzte Glied dieses Ausdrucks zeigt, daß bei fehlender Wärmezufuhr und mechanischer Einwirkung ein pyroelektrischer Kristall, wenn er in ein elektrisches Feld mit den Komponenten A, B, C gebracht wird, eine Erwärmung oder Abkühlung erfahren muß, je nach seiner Orientierung gegen die Feldrichtung und den Vorzeichen der pyroelektrischen Konstanten p_1, p_2, p_3. Speziell folgt für Kristalle mit einer ausgezeichneten polaren Achse, daß sie sich erwärmen müssen, wenn die Kraftlinien des elektrischen Feldes vom analogen zum antilogen Pol verlaufen, dagegen sich abkühlen bei dem umgekehrten Kraftlinienverlauf.

Eine experimentelle Bestätigung hat dieser merkwürdige, zuerst von W. THOMSON[1] bewiesene Satz neuerdings durch Beobachtungen von R. STRAUBEL[2] am Turmalin gefunden. Es dienten dazu vier senkrecht zur Hauptachse des Turmalinkristalls geschnittene Platten von 0,2 cm Dicke; je zwei derselben wurden mit gleichgerichteten Polen aufeinander, und die beiden so erhaltenen Paare mit entgegengesetzter Polrichtung nebeneinander gelegt. Zwischen den Platten des einen Paares lagen die ungeraden, zwischen denen des anderen die geraden Lötstellen einer Thermosäule aus je zehn feinen Konstantan- und Eisendrähten. Die ganze Doppelplatte befand sich zwischen den Platten eines Kondensators, die auf eine Potentialdifferenz von ungefähr 30000 Volt geladen werden konnten. Bald nach der Ladung zeigte sich jedesmal ein Ausschlag des mit der Thermosäule verbundenen empfindlichen Galvanometers; derselbe erfolgte in verschiedener Richtung je nach dem Vorzeichen der Ladung und verschwand, wenn das eine Plattenpaar umgedreht worden war, so daß die analogen Pole in beiden nun gleichgerichtet waren. Er war demnach in der Tat als Wirkung des gesuchten Wärmeeffekts zu deuten und entsprach einer Temperaturänderung jedes Plattenpaares von 0,00074°, welche der Größenordnung nach mit derjenigen übereinstimmt, welche die Theorie für die Versuchsbedingungen verlangt.

VI. Pyro- und Piezomagnetismus.

Die naheliegende Frage, ob ein magnetisches Analogon zur Pyro- und Piezoelektrizität existiert — wie es nach der Elektronentheorie der Magnetisierung mit einiger Wahrscheinlichkeit zu erwarten wäre —, ist von VOIGT[3] einer genauen Untersuchung unterzogen worden.

Die Symmetrieverhältnisse, unter welchen Pyromagnetismus, d. h. ein von der Temperatur abhängiges, natürliches, permanentes magnetisches Moment, und

[1] W. THOMSON, Math. phys. papers 1. 316. 1877. — [2] R. STRAUBEL, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1902. Heft 2. — [3] W. VOIGT, DRUDES Ann. 9. 94. 1902.

Piezomagnetismus, d. i. ein durch elastische Deformationen bezw. Drucke erzeugtes magnetisches Moment, überhaupt auftreten können, sind wesentlich andere, als diejenigen, oben in I und II erörterten, an welche die Erscheinungen der Pyro- und Piezoelektrizität gebunden sind. Denn ein magnetisches Moment (wie ein magnetisches Feld) wird zwar auch, wie das elektrische, durch eine Vektorgröße gemessen, aber durch eine axiale, d. h. eine solche, deren Komponenten bei Umkehrung aller drei Koordinatenachsen ungeändert bleiben, während das elektrische Moment eine polare Vektorgröße ist, deren Komponenten dabei ihr Vorzeichen umkehren.[1] Man kann diesen Unterschied auch in folgender Weise kennzeichnen: für das homogene elektrische sowohl als magnetische Feld, an und für sich betrachtet, ist die Kraftlinienrichtung eine ∞ zählige Symmetrieachse; aber beim elektrischen Feld gehen durch dieselbe unendlich viele Symmetrieebenen hindurch, während das magnetische eine zu ihr senkrechte Symmetrieebene (und infolge davon ein Zentrum der Symmetrie) besitzt, wie man z. B. aus der Erzeugung des magnetischen Feldes durch elektrische Kreisströme schließen kann. Das Vorhandensein eines kristallographischen Symmetriezentrums schließt daher den Pyro- und Piezomagnetismus nicht aus.

Für den Pyromagnetismus ergibt sich, daß er möglich ist bei allen Kristallen des triklinen und monoklinen Systems, sowie bei denjenigen Gruppen des rhomboedrischen, hexagonalen und tetragonalen Systems, wo durch die drei-, sechs- oder vierzählige Symmetrieachse keine Symmetrieebenen hindurchgehen (das sind die paramorph-hemiedrischen und tetartoedrischen Gruppen). Natürlich muß in den drei letzteren Systemen die magnetische Achse in die Hauptachse, beim monoklinen in die Symmetrieachse oder Normale zur Symmetrieebene fallen.

Da ein permanentes magnetisches Moment nicht, wie ein elektrisches, durch eine influenzierte Oberflächenladung des Kristalls kompensiert werden kann, so müßte ein pyromagnetischer Kristall auch bei gewöhnlicher Temperatur ein permanentes Moment aufweisen (welches bei monokliner oder höherer Symmetrie die oben angegebene gesetzmäßige Orientierung besitzen würde). Daher beschränkten sich auch die Beobachtungen, welche Voigt zur Aufsuchung des Pyromagnetismus unternahm, auf die Prüfung auf ein unter gewöhnlichen Umständen etwa vorhandenes, natürliches, permanentes magnetisches Moment der betreffenden Kristalle. Diese Prüfung wurde mittels eines äußerst empfindlichen, in einem evakuierten Raume an einem Quarzfaden aufgehängten astatischen Nadelsystems ausgeführt, dem die Kristallpräparate, welche die Gestalt von in der Richtung des theoretisch zu erwartenden Moments gestreckten Parallelepipeden hatten, mit dem einen oder anderen Ende genähert wurden. Untersucht wurden Dolomit (von Traversella) und Apatit (von Kanada), ersterer der paramorph-hemiedrischen Gruppe des rhomboedrischen, letzterer derjenigen des hexagonalen Systems angehörend. Der Dolomit zeigte nur eine gerade an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegende Wirkung, woraus mit Rücksicht auf die durch einen besonderen Versuch bestimmte Empfindlichkeit des Apparats zu schließen war, daß das etwa vorhandene natürliche magnetische Moment des untersuchten Dolomits den Betrag von $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ absoluten cm g sec-Einheiten pro Kubikzentimeter nicht übersteigt. Der Apatit wies eine deutliche magnetische Wirkung auf, die einem natürlichen Moment der Volumeinheit vom Betrage $0{,}6 \cdot 10^{-6}$ entsprach. Da er aber vermutlich eine geringe Beimengung von Eisenoxydul enthielt, und da auch ein direkter Versuch zeigte, daß er durch Einwirkung eines starken Magnetfeldes beträchtlichen remanenten Magnetismus annahm, so liegt auch die Möglichkeit vor, daß das beobachtete permanente Moment nicht pyromagnetischer

[1] S. hierüber z. B. Enzyklopädie d. math. Wissensch. 4. Art. 14; ferner W. Voigt, Kristallphysik, p. 18, und Kompendium d. theoret. Physik 2. 418.

Natur, sondern dem Kristall durch irgend eine äußere magnetische Einwirkung erteilt worden war. Zwar zeigte ein besonderer Versuch, daß die Magnetisierung senkrecht zur Hauptachse viel schwächer als parallel derselben war, das vorhandene Moment also wenigstens sehr nahe die von der Theorie verlangte Orientierung besaß; allein als unbedingt entscheidend für dessen pyromagnetische Natur kann auch diese Feststellung nicht angesehen werden.

Werden die Komponenten des piezomagnetischen Moments, analog denen des piezoelektrischen in den Formeln (I) und (II), als lineare Funktionen der Deformations- oder Druckkomponenten betrachtet, und diese Ansätze gemäß den Symmetrieeigenschaften der einzelnen Kristallgruppen unter Berücksichtigung der axialen Natur des magnetischen Moments spezialisiert, so ergibt sich, daß nur bei der holoedrischen, hemimorph- und enantiomorph-hemiedrischen Gruppe des regulären Systems piezomagnetische Erregung ausgeschlossen ist, so daß also der Piezomagnetismus ein viel verbreiteteres Phänomen sein könnte, als die Piezoelektrizität. Da sich polare und axiale Vektoren bei Drehungen des Koordinatensystems in gleicher Weise transformieren, so ergeben sich bei allen Kristallgruppen, welche nur Symmetrieachsen besitzen, für die piezomagnetischen Momente ganz analoge Formeln, wie für die piezoelektrischen. Insgesamt ordnen sich die piezomagnetisch erregbaren Kristalle in nur acht verschiedene Gruppen; die Mitteilung der sie charakterisierenden Formelsysteme (a. a. O. p. 108) mag hier aber unterbleiben, da Anwendungen noch nicht vorliegen.

Die Versuche, welche Voigt an Bergkristall und Pyrit ausgeführt hat, indem er passend orientierte Zylinder in der Nähe des oben erwähnten astatischen Nadelsystems starkem longitudinalem Drucke unterwarf, ergaben nämlich keine Anzeichen von Piezomagnetismus, obgleich noch Polstärken von der Größenordnung 10^{-7} (cm g sec) nachweisbar gewesen wären.

Theorie der galvanischen Elemente.

Von M. CANTOR.

I. Einleitung.

§ 1. 1. Ein galvanisches Element ist ein System, bestehend aus metallischen Leitern (Elektroden), welche durch eine Aufeinanderfolge beliebiger Leiter zweiter Klasse miteinander verbunden sind und außerdem nichtleitende Teile enthalten kann, welche an den im System stattfindenden chemischen Veränderungen teilnehmen (Depolarisatoren).

Verschiedene Punkte eines solchen Systems weisen einen Potentialunterschied auf, und die Theorie sucht die Abhängigkeit dieser Unterschiede von den Veränderlichen, welche den Zustand des Systems bestimmen, zu ermitteln.

Als gemeinsames Maß der im folgenden vorkommenden Arbeits- und Wärmegrößen soll (wenn nicht ausdrücklich ein anderes angegeben wird) das Volt-Coulomb benützt und daran erinnert werden, daß

$$1 \text{ Volt-Coulomb} = 10^7 \text{ Erg} = 0{,}24 \text{ Grammkalorie} \quad .$$

2. Die erste theoretische Auffassung, welche von HELMHOLTZ[1] und W. THOMSON[2] entwickelt worden ist, war im wesentlichen die folgende: Der Durchgang eines Stromes durch eine galvanische Kombination ist mit chemischen Veränderungen verbunden, welche als Kettenprozeß bezeichnet werden. Nach dem FARADAYschen Gesetze müssen die umgesetzten Mengen der durch das Element gegangenen Elektrizitätsmenge proportional sein. Im Daniell z. B. werden bei Durchgang von 193000 Coulombs 64 g Cu aus $CuSO_4$ ausgeschieden und die äquivalente Menge Zn zu $ZnSO_4$ gelöst. Dieser Vorgang hätte, wenn er ohne Leistung von Arbeit als gewöhnlicher chemischer Prozeß verlaufen wäre, eine gewisse Wärmemenge entwickelt, welche direkt meßbar ist. Dem Durchgang von e Coulomb entspricht die Wärmetönung $e\,W$, wobei die dem Durchgang von 1 Coulomb entsprechende Wärmetönung als Wärmetönung des Kettenprozesses bezeichnet werden soll. In der Kette findet dieselbe chemische Verwandlung statt, aber unter Abgabe einer elektrischen Arbeit A. Die ältere Theorie nahm nun an, daß

$$A = e\,W \quad .$$

Bezeichnet E die elektromotorische Kraft der elektrischen Kombination in Volt, so ist die beim Durchgang der Elektrizitätsmenge e Coulombs geleistete Arbeit

$$A = E \cdot e$$

oder

$$E = W \quad ,$$

[1] H. v. HELMHOLTZ, Erhaltung der Kraft. — [2] W. THOMSON, Phil. Mag. (4) 2. 429. 1851.

d. h. die elektromotorische Kraft würde durch die Wärmetönung des chemischen Prozesses gemessen.

3. Diese Auffassung hat JOULE[1] schon 1841 auf experimentellem Wege zu erweisen gesucht. Auch CLAUSIUS[2] hat sie adoptiert. Eingehend hat sich FAVRE mit den thermischen Verhältnissen der Kette beschäftigt. Er zeigte[3] zunächst mit seinem Hg-Kalorimeter, daß die ganze Wärme im Stromkreise die gleiche ist, als wenn der elektrische Prozeß als chemischer verliefe. Er operierte meist mit Smeeelementen. Befinden sich diese in der Bombe und ist im Stromkreise noch ein Widerstand eingeschaltet, der zunächst gleichfalls ganz im Kalorimeter liegt, so zeigt das Kalorimeter eine gewisse Wärmemenge Q. Diese ist die gleiche, als wenn man das Zn sich ohne Strom auflösen läßt. Legt man den Widerstand außerhalb der Bombe, so zeigt sie eine kleinere Wärmemenge q an. Diese ergänzt sich aber mit der im äußeren Widerstande erzeugten JOULEschen zu Q. Durchfließt der Strom außerhalb noch ein Voltameter, so erhält man wieder Q, wenn man die zur Zersetzung verbrauchte (wie latent gewordene) Wärmemenge c hinzufügt, z. B.

Säule und Leitung ganz im Kalorimeter	$Q = 18796$
Säule durch äußeres Voltameter geleitet	$q = 11769$
Wärme für H_2O-Zersetzung	$c = 6892$
	$q + c = 18661$

4. Diese direkten Konsequenzen des Prinzips der Erhaltung der Energie fanden also Bestätigung. Komplikationen traten aber ein, als FAVRE daran ging, zu ermitteln, wie sich die ganze Wärme auf die einzelnen Prozesse in einer Kette — in Voltametern u. s. w. — verteilen, z. B. sollte nach THOMSON in einem widerstandslosen Element gar keine Wärme mehr auftreten, sondern alle chemisch entwickelte Wärme nur als JOULEsche Wärme im Schließungsbogen sein. Hat das Element Widerstand, so müßte die ganze JOULEsche Wärme der der chemischen gleich sein. Dies fand sich aber z. B. für ein SMEEsches Element nicht erfüllt.[4] Es zeigte dasselbe immer noch eine Wärmeentwickelung von 4000 Kalorien, wenn die ganze Wärme im Stromkreis 18700, d. h. die JOULEsche Wärme ca. 14700 betrug. Diese Wärmeentwickelung zeigte sich von mannigfachen Umständen[5] abhängig.

5. Daß nicht alle entwickelte Wärme in elektrische Energie verwandelt wird, zeigte sich, als FAVRE[6] Elemente


Zn | H_2SO_4 | Pt und Zn | H_2SO_4 | Pd

verglich. Befinden sie sich mitsamt den Rheostaten im Kalorimeter, so fand er für

Zn | H_2SO_4 | Pt	19834 cal.
Zn | H_2SO_4 | Pd . . .	23938 „

Der Strom war so geschwächt, daß aller Wasserstoff vom Palladium absorbiert wurde. Daraus folgt:

Der Wasserstoff, wenn er aus dem Gaszustand sich mit Palladium verbindet, entwickelt 4154 kal. Würde diese Wärme in elektrische Energie verwandelt werden, so mußte sie — bei zu vernachlässigendem Widerstand des Elements — als JOULEsche Wärme im Schließungsbogen erscheinen. Andernfalls tritt sie im Element auf. FAVRE findet das letztere. Er verbindet:


Zn | H_2SO_4 | Pt — Rheostat — Zn | H_2SO_4 | Pd

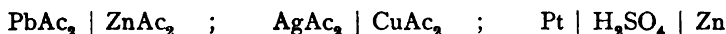
[1] P. JOULE, Phil. Mag. **19.** 260. 275. 1841; **20.** 204. 1842. — [2] R. CLAUSIUS, Abhandlungen **2.** 222. 1867. — [3] P. A. FAVRE, C. R. **39.** 1212. 1854. — [4] P. A. FAVRE, C. R. **46.** 658. 1858; **47.** 599. 1858; **67.** 1015. 1868. — [5] P. A. FAVRE, ibid. **67.** 1016. 1868; **68.** 1306. 1869. J. BOSSCHA, POGG. Ann. **103.** 495. 1858; damit zusammenhängend ibid. **101.** 535. 1857; **105.** 396. 1858. — [6] P. A. FAVRE, ibid. **68.** 1306. 1869.

und mißt aus dem im Smee entwickelten Wasserstoff die durchgegangenen Elektrizitätsmengen. Der Rheostat und je ein Element bleiben außerhalb des Kalorimeters. Einmal befindet sich der Smee, das andere Mal das Palladiumelement in der Bombe. Er findet

Zn | H_2SO_4 | Pd in der Bombe		8850 cal.
Zn | H_2SO_4 | Pt „ „ „		4668 „
	Diff.	4182 cal.

d. h. die Wärme bei der Absorption des Wasserstoffes ist lokal — und obschon mit dem eigentlichen elektrolytischen Vorgang verbunden, ein sekundärer Prozeß.

Ähnliche Untersuchungen[1] bei anderen Elementen führen ihn zu der Unterscheidung von pro-, syn- und meta-elektrolytischen Prozessen. RAOULT[2] verglich die elektromotorischen Kräfte von



$PbAc_2$ | $ZnAc_2$; $AgAc_2$ | $CuAc_2$; Pt | H_2SO_4 | Zn

mit dem Daniell und die so bestimmten Kräfte mit den aus den Wärmetönungen berechneten. Er fand zwar teilweise erhebliche Abweichungen, kommt aber doch zu dem Schlusse, daß sie sich im wesentlichen in der durch die Theorie gegebenen Reihe folgen.

6. Diesen Ansichten gegenüber hob EDLUND[3] hervor, daß die bisherigen Versuche nicht zu dem Schluß berechtigen, daß die galvanische Wärme der chemischen gleich sei. Er weist auf den früher[4] von ihm ausgesprochenen Satz hin: „wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung durchläuft, wie der Strom, der vom Elektromotor erzeugt wird, so entsteht Absorption von Wärme; geht der Strom in entgegengesetzter Richtung, so entsteht Produktion von Wärme; die absorbierte bezw. produzierte Wärmemenge ist proportional der durchgegangenen Stromstärke, multipliziert mit der elektromotorischen Kraft an der Stelle, wo die Wärmeveränderung geschieht.“ EDLUND wendet diesen Satz auf frühere und eigene Versuche an.

Nach BRAUN mußte der Satz aber lauten: Es wird an der Stelle, wo ein Potentialsprung stattfindet, eine durch das Produkt aus Potentialsprung und durchgegangener Elektrizitätsmenge gegebene Arbeit geleistet oder gewonnen. Ob sie aber als Wärme an dieser Stelle erscheint, oder ob sie als Arbeit an einer anderen Stelle verwandt werden kann, oder sonstwo als Wärme auftritt, oder endlich teils als Arbeit teils als Wärme läßt sich von vornherein nicht entscheiden. Der Potentialsprung bedingt noch keine Wärmeproduktion an der betreffenden Stelle. Eine notwendige Beziehung zu reversibler Wärme folgt nur aus thermischen Veränderlichkeiten.[5]

§ 2. 1. Im Jahre 1878 hat BRAUN die gleiche Frage von anderen Gesichtspunkten aus angegriffen.[6] Nach der von ihm entwickelten Vorstellung wird von der gesamten Energie der chemischen Umsetzung elektrische Arbeit nur in jenem Betrage gewonnen, in welchem durch einen reversiblen Kreisprozeß aus der Wärmetönung mechanische Arbeit erhalten werden kann. Es wird vorausgesetzt, daß die Temperaturen, bei welchen die chemischen Veränderungen in der Kette stattfinden, zu sehr hohen (lokalen) Werten ansteigen können, und daß von der Wärme Q, welche durch diese Veränderungen entwickelt wird, wie bei einem umkehrbaren Kreisprozeß ein Teil q zu niederer Temperatur übergeht, ein anderer Teil in elektrische Arbeit A verwandelt wird. Verläuft der molekulare Prozeß zwischen den Temperaturen T und ϑ, so kann von der bei T entwickelten Wärme Q in Arbeit verwandelt werden:

[1] C. R. **73.** 767. 1871; **69.** 34; **73.** 890. — [2] F. RAOULT, Ann. Chim. Phys. (4) **4.** 392. 1865. — [3] E. EDLUND, POGG. Ann. **159.** 420. 1876. — [4] E. EDLUND, ibid. **137.** 481. 1869. — [5] F. BRAUN, Ber. Berl. Akad. d. Wiss. 291. 1885; WIED. Ann. **33.** 337. 1888. — [6] F. BRAUN, WIED. Ann. **5.** 182. 1878.

$$A = Q\left(1 - \frac{\vartheta}{T}\right) = Q - q \quad .$$

Verläuft der Prozeß, anfangend bei der Temperatur ϑ des Elements bei den Temperaturen t_1, t_2, bei welchen die Wärmemengen δQ_1, δQ_2 ... entstehen, so könnte dabei die Arbeit

$$\delta A_1 + \delta A_2 + \ldots = \delta Q_1\left(1 - \frac{\vartheta}{t_1}\right) + \delta Q_1\left(1 - \frac{\vartheta}{t_2}\right) + \ldots$$

gewonnen werden. Im ganzen

(a)
$$A = Q - \vartheta \cdot \sum \frac{\delta Q}{t} \quad .$$

Setzt man

$$A = x \cdot Q \quad ,$$

so ist x ein echter Bruch, der „elektromotorische Nutzeffekt", während A die „mechanische Arbeitsfähigkeit" genannt wird.

In den meisten Ketten verlaufen zwei Prozesse und die beiden Elektroden hat man mit ihren chemischen Vorgängen als entgegenarbeitende kalorische Maschinen zu betrachten. Werden sie durch die Indizes 1 und 2 unterschieden, so ist

$$Q = Q_1 - Q_2 \qquad A_1 = x_1 Q_1 \qquad A_2 = x_2 Q_2$$

und es wird die elektromotorische Kraft E der Kombination der Differenz dieser Arbeitsgrößen gleichgesetzt, so daß

$$E = A_1 - A_2 = x_1 Q_1 - x_2 Q_2 \quad .$$

Hiernach kann

$$E \gtreqless Q_1 - Q_2$$

sein, d. h. die elektromotorische Kraft wird nicht durch die Wärmetönung des Kettenprozesses $Q_1 - Q_2$ bestimmt, sondern kann $\gtreqless$ als diese sein, je nachdem das Element unter Abkühlung oder Wärmeabgabe arbeitet.

Wenn man, wie WÜLLNER Q, δQ und t in der Gleichung (a) als von ϑ unabhängig voraussetzt, so erhält man durch Differenzieren nach ϑ

$$\frac{\partial A}{\partial \vartheta} = - \sum \frac{\delta Q}{t}$$

und

$$A = Q + \vartheta \frac{\partial A}{\partial \vartheta} \quad ,$$

woraus mit Rücksicht auf $E = A_1 - A_2$ folgt

$$E = Q_1 - Q_2 + \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad .$$

2. BRAUN hat eine große Zahl von Ketten, welche nach dem Typus des Daniell gebaut worden waren, auf ihre elektromotorische Kraft hin untersucht und die beobachteten Werte mit den nach THOMSONS Theorie berechneten verglichen.[1] Die Bestimmungen geschahen teils mit dem Quadrantelektrometer, teils mit einem DANIELLschen Element (Daniell $\pm$ Kette). Der Strom floß immer im untersuchten Element in derjenigen Richtung, welche auch das allein arbeitende Element ergeben würde. Störende Polarisation kommt nur bei den Eisensalzen, Gold- und Platinchlorid in Betracht. Die folgenden Tabellen enthalten die wesentlichsten Resultate dieser Messungen; die benützten Lösungen enthielten $^1/_2$ Grammäquivalent im Liter, z. B. 31,8 g metallisches Cu im Liter. (Beigefügte Brüche bedeuten die Verdünnung.) Die chemischen Zeichen sind stets so angeordnet, daß der Strom in der Kette von links nach rechts geht.

[1] F. BRAUN, WIED. Ann. **16**. 561. 1882.

Sulfate.

	Elektrometer	Multiplik.	berechnet	Differenz
$ZnSO_4$ | $CuSO_4$	—	98,9	100	− 1,1
Zn amalgamiert	—	100,0	100	—
$CdSO_4$ | $CuSO_4$	67,4	68,5	67	+ 0,4 bis 1,5
Cd amalgamiert	—	66 bis 67	—	—
$CdSO_4$ $^1/_{10}$	70,0	—	—	—
$CdSO_4$ $^1/_{10}$ | $CuSO_4$ $^1/_{10}$	67,3	—	—	—
$CdSO_4$ | $FeSO_4$ [1]	9,3	6 bis 13	− 7,2	+ 13 bis 21
$ZnSO_4$ | $FeSO_4$	36,5	38 bis 40	+ 26	+ 14 bis 16
$FeSO_4$ | $CuSO_4$ [2]	—	58,6	74,4	− 15,8
$ZnSO_4$ | Ag_2SO_4 [2]	135,7	135,3	171.2	− 35,7
$CdSO_4$ | Ag_2SO_4 [2]	103,4	103,6	138,2	− 34,7
$CuSO_4$ | Ag_2SO_4	33,6	—	71,2	− 37,6

Nitrate.

	Elektrometer	Multiplik.	berechnet	Differenz
$Zn(NO_3)_2$ | $Cu(NO_3)_2$	—	89,8	100,4	− 10,6 bis 14
$Cd(NO_3)_2$ | $Cu(NO_3)_2$	—	65,0	67,2	− 1,4
$Zn(NO_3)_2$ | $Cd(NO_3)_2$	—	24,0	33,2	− 9,2
$Zn(NO_3)_2$ | $AgNO_3$	—	130 bis 133	171,6	− 41 bis − 38
$Cd(NO_3)_2$ | $AgNO_3$	102,7	105,3	138,4	− 35,7
$Cu(NO_3)_2$ | $AgNO_3$	—	39,5	71,2	− 31,7
$Pb(NO_3)_2$ | $AgNO_3$	—	85,7	102,4	− 16,7

Acetate.

	Elektrometer	Multiplik.	berechnet	Differenz
ZnAc | CuAc	—	96 bis 97	100,8	− 3,6
Zn amalgamiert	—	99,2	—	− 1,6
CdAc | CuAc	—	67,4 bis 68,2	71,4	− 3,6
ZnAc | CuAc	—	30,5	30	0
ZnAc | PbAc	49,1	49 bis 52	70	− 19
$^1/_{10}$ $^1/_{10}$	52,0	—	—	—
CdAc | PbAc	21,7	20,6	40,4	− 18,7
$^1/_{10}$ $^1/_{10}$	21,7	—	—	—
PbAc | CuAc	44,7	45,6	31,0	+ 14,0
$^1/_{10}$ $^1/_{10}$	45,4	—	—	—

Chloride.

	Elektrometer	Multiplik.	berechnet	Differenz
$ZnCl_2$ | $CuCl_2$ [3]	—	90 bis 97	100,6	—
$CdCl_2$ | $CuCl_2$	—	69,5	67,2	+ 2,3
$ZnCl_2$ | $CdCl_2$	—	26,0	33,4	− 7,4
$ZnCl_2$ | HCl | $PtCl_4$	150,3	131,3	141,4	—
$CdCl_2$ | HCl | $PtCl_4$	127,5	105 bis 112	108	—
$ZnCl_2$ | HCl | $AuCl_3$	171,4	163,7	183,6	—
$CdCl_2$ | HCl | $AuCl_3$	143,3	133,5	150,2	− 6,9
$PtCl_4$ | $AuCl_3$	13 bis 16	20,7	42,2	—

[1] Eisen soll negativer Pol sein, ist aber positiver Pol. — [2] Verdünnte H_2SO_4 dazwischen geschaltet. — [3] Das Cu übergießt sich rasch mit Chlorür.

Jodide und Bromide.

	Elektrometer	Multiplik.	berechnet	Differenz
$ZnBr_2$ | $CuBr_2$	—	103	100,4	+ 2,6
.	—	108[1]	—	+ 7,6
$ZnBr_2$ | $CdBr_2$	—	23,0	33,2	−10,2
ZnJ_2 | CdJ_2	—	23,5	33,2	− 9,7

3. Die Zahlen zeigen, daß die THOMSONsche Theorie den Tatsachen nicht entspricht.[2] Die Ketten mit den Sulfaten und Acetaten von Zn, Cu und Cd genügen zwar scheinbar der Theorie. Wir wollen für den Augenblick annehmen, dies rühre daher, daß, wie die Theorie es will, die ganze chemische Energie in elektrische übergehe. Kombiniert man aber die Acetate und genannten Metalle mit $PbAc_2$, so zeigt die Beobachtung:

	Elektrische Kraft
$ZnAc_2$ | $PbAc_2$	49,1—52
$CdAc_2$ | $PbAc_2$	21,1—22,2
$PbAc_2$ | $CuAc_2$	43,8—46,4

Rechnet man nun hieraus, welche Wärmetönung der Bildung von $PbAc_2$ nach THOMSONs Theorie beizulegen wäre, so ergibt sich $PbAc_2 = 145,5$ bis 152,8, rund also 150, während, direkt beobachtet, nur 131,6 ist. Die Bildung von Bleiacetat mußte also eine größere elektrische Arbeit liefern, als der Wärmetönung äquivalent ist. Und da Pb in zweien der Elemente positiver, im dritten negativer Pol ist, so mußte die Bildung sowohl wie die Zerlegung des Salzes eine größere Arbeit liefern bezw. konsumieren, als der Wärmetönung entspricht. Da sich endlich für die benützten Ströme selbst nach 24stündigem Stromschluß keine größere Polarisation findet, als 0,001 Daniell entspricht, so kann man auch diese nicht zur Erklärung heranziehen.

Zu ganz dem gleichen Schluß führen die Kombinationen von Cd, Cu, $ZnSO_4$ mit Ag_2SO_4.

4. Für eine Anzahl von Prozessen kann man die Arbeitsfähigkeit direkt bestimmen[3], nämlich für Ketten, in denen nur ein chemischer Prozeß sich abspielt. Solche sind z. B. Ag | AgJ | J | C, Pb | $PbBr_2$ | Br | C u. s. w. Man erhält solche, wenn man die betreffenden Metalle in Jod oder Brom eintaucht. Die Metalle überziehen sich mit einer Schicht des Halogensalzes und die Kombination strebt einem konstanten Werte zu, demselben, welchen man erreicht, wenn man sie direkt mit den chemisch auf anderem Wege gebildeten Halogensalzen herstellt. Wegen der Vorsichtsmaßregeln, welche dabei zu beachten sind, muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Hat man so die Arbeitsfähigkeiten für einige Prozesse ermittelt, so gibt die Kombination mit wässerigen Elektrolyten auch die Arbeitsfähigkeit dieser. Wie weit die Übereinstimmung der so aus mehreren Bestimmungen erhaltenen Zahlen geht, zeigt folgendes Beispiel:

$$x_1 \cdot CdBr_2,\ aq - x_2 \cdot Hg_2Br_2 = 70 \quad ,$$

$$x_1 \cdot CdBr_2,\ aq - x_3 \cdot Ag_2Br_2 = 53,2 \quad ,$$

$$x_3 \cdot Ag_2Br_2 = 84 \quad .$$

Daraus berechnet sich $x_2 \cdot Hg_2Br_2 = 60,2$ für die nasse Kette; direkt beobachtet ist für die trockene 58—63. Nach THOMSONs Theorie sollte es = 98[4] sein.

[1] Cu längere Zeit in der Lösung gestanden. — [2] Wir verweisen auch auf die Versuche von A. WRIGHT, Phil. Mag. (5) **14.** 188. 1882. F. STREINTZ, Wien. Ber. **77.** (2) 1878. — [3] F. BRAUN, WIED. Ann. **17.** 593. 1882. — [4] Mit Zugrundelegung der von NERNST neu bestimmten Wärmetönung (Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 22. 1888; vgl. daselbst auch J. THOMSEN, p. 22).

So ergibt sich die folgende Tabelle für die Wärmetönungen, Arbeitsfähigkeiten und Nutzeffekte.

	Wärmetönung Q	Arbeitsfähigkeit $x \cdot Q$	Nutzeffekt x
(Zn, Cl_2, aq)	225,6	195	0,86
(Cd, Cl_2, aq)	186,5	159,4	0,83
(Ag_2, Cl_2)	117,5	97	0,83
(Cu, Cl_2, aq)	125,4[1]	99,2	0,79
(Fe, Cl_2, aq)	199,9	150,8	0,75
$\frac{2}{3}$(Au, Cl_3, HCl, aq)	42,4	24	0,57
(Hg_2, Cl_2)	125,2	94	0,75
$\frac{1}{2}$(Pt, Cl_4, HCl, aq)	84,6	41,4	0,49
(Zn, Br_2, aq)	181,9[2]	167	0,92
(Cd, Br_2, aq)	148,8	138	0,91
(Ag_2, Br_2)	90,8	85	0,94
(Pb, Br_2)	128,9	118	0,91
(Cu, Br_2, aq)	81,6	63	0,77
(Hg_2, Br_2)	98,0	63	0,63
(Zn, J_2, aq)	121,1[3]	118	0,97
(Cd, J_2, aq)	87,9	92,5—95	1,05—1,08
(Ag_2, J_2)	55,2	60	1,09
(Hg_2, J_2)	56,8	48	0,86

Wir wollen noch eine Reihe von Kombinationen anführen, in welchen die elektromotorischen Kräfte größer sind als der Wärmetönung entspricht, d. h. welche unter gleichzeitiger Abkühlung arbeiten. Es sind dies namentlich die Kombinationen mit Quecksilberhalogenen (für letztere die NERNSTschen Werte für die Wärmetönungen zugrunde gelegt).

	beobachtet	berechnet
$Zn \mid ZnCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	101,0	100,4
$Zn \mid ZnBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$	104,0	85,3
$Zn \mid ZnJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	70,0	64,2
$Cd \mid CdCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$	65,4	61,3
$Cd \mid CdBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$ . . .	75,0	54,4
$Cd \mid CdJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	44,5	31,0
$Cu \mid CuBr_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$	0	−15,0

Von besonderem Interesse ist die letzte Kette; sie liefert keinen Strom und würde sich bei Stromdurchgang doch abkühlen, wenn der Strom von links nach rechts sie durchflösse.

5. OSTWALD[4] hat darauf aufmerksam gemacht, daß die als Nutzeffekt bezeichneten Brüche für Sulfate, Nitrate und Acetate nicht frei von Willkür sind; man müßte z. B. statt, wie es BRAUN getan hat, mit (Cu, O, SO_3 aq) zu rechnen, die Wärmetönung (Cu, SO_4 aq), welche aber nicht bekannt ist, nehmen, um sie mit den Chloriden in Parallele zu stellen. Dieser Einwand ist berechtigt; frei davon sind aber, wie auch OSTWALD hervorhebt, die direkt ermittelten Arbeitsfähigkeiten.

Bedenken, welche G. WIEDEMANN[5] erhoben hatte, sind von BRAUN[6] als unbegründet erwiesen worden. Dagegen hat dieser selbst eine Schwierigkeit hervorgehoben, welche mit Recht Anstoß erregt hat. Die Arbeitsfähigkeit der Prozesse (Ag, J) und (Cd, J_2, aq) ergibt sich größer als die entsprechenden Wärmetönungen, der Nutzeffekt wäre also größer als 1, während er der Theorie nach ein echter Bruch sein sollte.

Im übrigen zeigen die Nutzeffekte für die thermisch leicht dissoziierbaren Substanzen (Halogene des Au, Pt, Hg) auch, wie es die Theorie erwarten läßt,

[1] Die Zahl bezieht sich wahrscheinlich auf Cu-Chlorür, mit dem sich das Cu rasch überzieht. — [2] Brom flüssig. — [3] Jod fest. — [4] W. OSTWALD, Abh., Chemie 2. 519. 1887. — [5] G. WIEDEMANN, Elektrizität 2. 892. — [6] F. BRAUN, dieses Handbuch, I. Aufl., 3. 431.

besonders kleine Werte. Legt man die vereinfachte Form $1 - \vartheta/T$ zugrunde, so würde z. B. für T folgen bei Hg_2Cl_2 900° C., Hg_2Br_2 511° C., Hg_2J_2 1843° C. Die Temperaturen für die Gold- und Platinsalze liegen noch tiefer.

II. Thermodynamische Theorie.

Thermodynamische Grundlage.

§ 1. Nachdem schon früher GIBBS[1] die Theorie der Kette vom Standpunkte der Thermodynamik aus behandelt hatte, ist dann dieses von HELMHOLTZ[2] in umfassenderer Weise geschehen. Im folgenden wird auf dieser Grundlage die „thermodynamische Theorie" entwickelt, wobei allerdings die Gleichungen von HELMHOLTZ in verschiedenen Punkten eine Erweiterung erfahren werden.[3]

Der Zustand eines Systems sei bestimmt durch die absolute Temperatur ϑ und eine Anzahl unabhängiger Veränderlicher z_1, z_2 ... Die Arbeit, welche das System bei einer kleinen Zustandsänderung nach außen abgibt, dA, könne angegeben werden durch

(I) $$dA = \sum_\nu \Gamma_\nu \, d\gamma_\nu \quad ,$$

wobei

(II) $$d\gamma_\nu = \frac{\partial \gamma_\nu}{\partial z_1} dz_1 + \frac{\partial \gamma_\nu}{\partial z_2} dz_2 + \dots \frac{\partial \gamma_\nu}{\partial \vartheta} \quad .$$

Bezeichnet U die Energie, S die Entropie des Systems, so ist nach dem ersten Hauptsatz die dem System bei einer Zustandsänderung zugeführte Wärme gegeben durch

(III) $$dQ = dU + dA$$

und nach dem zweiten Hauptsatz für umkehrbare Vorgänge

$$dQ = \vartheta \, dS$$

oder

$$d(\vartheta S - U) - S d\vartheta = dA \quad .$$

Setzt man:

(IV) $$F = U - \vartheta S \quad ,$$

wo F die freie Energie bezeichnet, so wird

$$- dF - S d\vartheta = \sum_\nu \Gamma_\nu \, d\gamma_\nu \quad .$$

Daraus folgt:

(V) $$\begin{cases} -\dfrac{\partial F}{\partial z_1} = \sum_\nu \Gamma_\nu \dfrac{\partial \gamma_\nu}{\partial z_1} \\ -\dfrac{\partial F}{\partial z_2} = \sum_\nu \Gamma_\nu \dfrac{\partial \gamma_\nu}{\partial z_2} \\ \quad \vdots \end{cases}$$

(VI) $$-\frac{\partial F}{\partial \vartheta} - S = \sum_\nu \Gamma_\nu \frac{\partial \gamma_\nu}{\partial \vartheta} \quad .$$

---

[1] J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien; übersetzt von OSTWALD, p. 388 u. ff. Leipzig 1892. — [2] H. v. HELMHOLTZ, Über galvanische Strömung, verursacht durch Konzentrationsunterschiede: Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie (Wiss. Abh. 1. 840); die Thermodynam. chem. Vorg. (Wiss. Abh. 2. 958); zur Thermodyn. chem. Vorg. II (Wiss. Abh. 2. 979); zur Thermodyn. chem. Vorg. III (Wiss. Abh. 3. 92). Weitere Untersuchungen, die Elektrolyse des Wassers betreffend: Wiss. Abh. 3. 267. — [3] Vgl. auch P. DUHEM, Le Potentiel thermodynamique, p. 229 ff. Paris 1886 und COUETTE, Journ. de Phys. (3) 9. 200 u. 269.

Setzt man

$$dA = \delta A + \Theta d\vartheta \quad \text{und} \quad dF = \delta F + \frac{\partial F}{\partial \vartheta} d\vartheta \quad ,$$

wobei δA die Arbeit bei einer isothermen Änderung, $\Theta d\vartheta$ aber die Arbeit bei der Temperaturänderung $d\vartheta$ bedeutet, so soll Θ nach ROBIN[1] die „thermische Arbeit" genannt werden und es folgt

$$\Theta = \sum_\nu \Gamma_\nu \frac{\partial \gamma_\nu}{\partial \vartheta} \quad . \tag{VII}$$

Aus (V) und (VI) erhält man

$$-\delta F = \delta A \tag{VIII}$$

und

$$-\frac{\partial F}{\partial \vartheta} - S = \Theta \quad . \tag{IX}$$

Aus (IV) und (IX) folgt:

$$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} - \vartheta \Theta \quad . \tag{X}$$

Für die Wärme, welche dem System zuzuführen ist, wenn nur dessen Temperatur geändert werden soll und die man als Wärmekapazität bei konstanten Parametern bezeichnen kann, C, folgt aus (III)

$$C = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} + \sum_\nu \Gamma_\nu \frac{\partial \gamma_\nu}{\partial \vartheta}$$

oder nach (VII) und (X)

$$C = -\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta} + \Theta\right) \quad . \tag{XI}$$

Wenn bei Änderung der Temperatur Arbeit vom System nur dadurch geleistet wird, daß die Volumina V_1, V_2 ... V_k ... verschiedener Teile desselben, die sich unter den äußeren Drucken P_1, P_2 ... P_k ... befinden, Veränderungen erfahren, so kann Θ ausgedrückt werden durch

$$\Theta = \sum_k P_k \frac{\partial V_k}{\partial \vartheta} \quad . \tag{VIIa}$$

Es wird dann

$$U = F - \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta} - \vartheta \sum_k P_k \frac{\partial V_k}{\partial \vartheta} \tag{Xa}$$

und

$$C = -\vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta} + \sum_k P_k \frac{\partial V_k}{\partial \vartheta}\right) \quad . \tag{XIa}$$

Allgemeine Theorie der Kette.

§ 2. Die vorstehenden Gleichungen sollen angewendet werden auf die Veränderungen, die in einer galvanischen Kombination bei Stromschluß stattfinden. Dies kann aber nur geschehen, wenn die stattfindenden Veränderungen umkehrbar sind. Die Veränderungen sind thermisch und chemisch. Was die ersteren betrifft, so treten an den Grenzflächen Wärmetönungen (Peltiereffekt) auf, welche der Stromstärke proportional sind, also bei Stromumkehr ihre Vorzeichen ändern

[1] G. ROBIN, Oeuvres scientifiques; Thermodynamique general. Paris 1901.

und daher umkehrbar sind. Ferner aber wird eine dem Quadrate der Stromstärke proportionale (JOULEsche) Wärme entbunden, die von der Richtung des Stromes unabhängig und deswegen keinesfalls umkehrbar ist. Es ist deswegen eine notwendige Voraussetzung, daß die betrachteten Veränderungen bei so kleiner Stromstärke erfolgen, daß die JOULEsche Wärme gegenüber den anderen Wärme-(Arbeits-)größen vernachlässigt werden kann. Diese Bedingung ist aber **keineswegs** hinreichend, vielmehr müssen überdies noch bei Stromumkehr die chemischen Veränderungen rückgängig gemacht werden können. Elemente, die dieser Bedingung genügen, sollen umkehrbar genannt werden. Auf diese allein kann die im folgenden entwickelte Theorie angewendet werden. Von umkehrbaren sind konstante Elemente zu unterscheiden, deren elektromotorische Kraft von der durchgegangenen Elektrizitätsmenge unabhängig ist. Die Konstanz der Elemente braucht für die Anwendung der Theorie nicht gefordert zu werden.

Die umkehrbare galvanische Kombination habe an allen Stellen dieselbe absolute Temperatur ϑ. Verschiedene Teile derselben mit den Volumina $V_1, V_2 \ldots V_k \ldots$ befänden sich unter den konstanten Drucken $P_1, P_2 \ldots P_k \ldots$ und die chemische Zusammensetzung werde an allen Stellen durch die Gewichte der Bestandteile $z_1, z_2 \ldots z_\nu \ldots$ angegeben. $\vartheta, P_1, P_2 \ldots P_k \ldots; z_1, z_2 \ldots z_\nu \ldots$ sind dann die unabhängigen Veränderlichen, durch welche der Zustand des Systems bestimmt erscheint.

Wird das Element durch die Zeit dt geschlossen, so leistet es eine Arbeit

$$\delta A = E \cdot J \cdot dt + \sum_k P_k \delta V_k \quad ,$$

wenn E die elektromotorische Kraft, J die Stromstärke bezeichnen und die δV die bei Stromschluß auftretenden Volumsänderungen angeben. Setzt man $J dt = \delta e$, so wird

$$\delta A = E \delta e + \sum_k P_k \delta V_k \quad .$$

Wird dabei die Temperatur konstant gehalten, so folgt aus (VIII)

(1) $$- E \delta e = \delta F + \sum_k P_k \delta V_k \quad .$$

Da ϑ und die P konstant bleiben, so wird

$$\delta F = \sum_\nu \frac{\partial F}{\partial z_\nu} \delta z_\nu \quad ,$$

$$\delta V = \sum_\nu \frac{\partial V}{\partial z_\nu} \delta z_\nu \quad ,$$

$$\delta U = \sum_\nu \frac{\partial U}{\partial z_\nu} \delta z_\nu \quad .$$

Die metallischen Leiter erfahren bei Stromdurchgang im Innern keine Veränderung, vielmehr beschränken sich alle chemischen Veränderungen, die durch den Durchgang von der Elektrizitätsmenge δe hervorgerufen werden, auf solche, die im Innern oder an den Grenzen von Elektrolyten stattfinden. Diese Änderungen erfolgen nach dem FARADAYschen Gesetz proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, so daß

$$\delta z_\nu = g_\nu \cdot \delta e \quad .$$

Die Werte der g_ν hängen von der speziellen Anordnung der Kombinationen ab. Allgemein läßt sich bloß sagen, daß sie von ϑ den P und z abhängig sein können.

Man erhält so

(2) $$\delta F = \delta e \sum_\nu g_\nu \frac{\partial F}{\partial z_\nu} \quad ,$$

(3) $$\delta V = \delta e \sum_\nu g_\nu \frac{\partial V}{\partial z_\nu} \quad ,$$

(4) $$\delta U = \delta e \sum_\nu g_\nu \frac{\partial U}{\partial z_\nu}$$

und aus (1)

(5) $$-E = \sum_\nu g_\nu \left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P_1 \frac{\partial V_1}{\partial z_\nu} + P_2 \frac{\partial V_2}{\partial z_\nu} + \ldots P_k \frac{\partial V_k}{\partial z_\nu}\right) \quad .$$

Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von Temperatur und Druck.

§ 3. Es werde nun vorausgesetzt, daß alle Teile der Kombination unter demselben konstanten Druck P sich befinden. Bezeichnet V das gesamte Volumen der Kette, so erhält man aus (Xa)

(6) $$U = F - \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}(F + PV)$$

und aus (2)

(7) $$-E = \sum_\nu g_\nu \left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) \quad .$$

Differentiation nach ϑ ergibt

(8) $$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = -\sum_\nu g_\nu \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) + \frac{\partial g_\nu}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) \quad .$$

Während aus (6) folgt

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial z_1}\delta z_1 + \frac{\partial U}{\partial z_2}\delta z_2 + \ldots \frac{\partial U}{\partial z_\nu}\delta z_\nu = \frac{\partial F}{\partial z_1}\delta z_1 + \frac{\partial F}{\partial z_2}\delta z_2 + \ldots$$
$$-\delta z_1 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_1} + P \frac{\partial V}{\partial z_1}\right) - \delta z_2 \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_2} + P \frac{\partial V}{\partial z_2}\right) - \ldots$$

oder

(9) $$\frac{\delta U}{\delta e} = \sum_\nu g_\nu \left[\frac{\partial F}{\partial z_\nu} - \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right)\right] \quad .$$

Aus (3) und (7) folgt

$$E = -\sum_\nu g_\nu \frac{\partial F}{\partial z_\nu} - P \frac{\delta V}{\delta e} \quad .$$

und aus (8)

$$\sum_\nu g_\nu \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) = -\vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} - \vartheta \sum_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) \quad ,$$

wodurch (9) übergeht in

(10) $$\frac{\delta U}{\delta e} = -E - P \frac{\delta V}{\delta e} + \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} + \vartheta \sum_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) \quad .$$

Wenn nun in dem System sich derselbe chemische Vorgang ohne Leistung elektrischer Arbeit vollzieht, wie beim Durchgang der Elektrizitätsmenge δe, so nimmt das System eine Wärmemenge δQ_1 auf, wobei

$$\delta Q_1 = \delta U + P \delta V \quad ,$$

oder für die Elektrizitätsmenge Eins die Wärme

$$\frac{\delta Q_1}{\delta e} = \frac{\delta U}{\delta e} + P \frac{\delta V}{\delta e} \quad .$$

Bezeichnet nun W die Wärmeabgabe des Kettenprozesses so ist

(11) $$-W = \frac{\delta Q_1}{\delta e} = \frac{\delta U}{\delta e} + P \frac{\delta V}{\delta e} \quad .$$

Leistet dagegen das System auch elektrische Arbeit, so ist beim Durchgang von δe die Wärme δQ zuzuführen, wobei

$$\delta Q = \delta U + P \cdot \delta V + E \cdot \delta e \quad ,$$

oder, wenn q die Wärmemenge bedeutet, welche vom Element beim Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins aufgenommen wird:

$$q = \frac{\delta Q}{\delta e} = \frac{\delta U}{\delta e} + P \frac{\delta V}{\delta e} + E \quad ,$$

oder nach (11)

(12) $$q = - W + E \quad .$$

Aus (10) und (11) folgt

(13) $$W = E - \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} - \vartheta \sum_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu} \right)$$

und aus (12)

(14) $$q = \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} + \vartheta \sum_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P \frac{\partial V}{\partial z_\nu} \right) \quad .$$

Sind die g_ν von ϑ unabhängig, so wird

(15) $$W = E - \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad ,$$

(16) $$q = \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad .$$

Die Gleichungen (15) und (16) enthalten die von GIBBS und HELMHOLTZ aufgefundene Beziehung zwischen der Wärmetönung des Kettenprozesses und der elektromotorischen Kraft der Kette. Auf den in den Gleichungen (13) und (14) zum Ausdruck gelangenden Einfluß, welchen die thermische Veränderlichkeit der Größen g_ν bedingt, hat zuerst GANS[1] aufmerksam gemacht.

Von den untersuchten Anordnungen sind es nur die später zu besprechenden Konzentrationselemente, bei welchen die g_ν von der Temperatur abhängig sind. Für diese (vgl. § 9) tritt aber in der Rechnung nur ein einziges g auf und wird

$$g = \sigma k \cdot \mathfrak{m}$$

(σ ein Zahlenfaktor, k eine HITTORFsche Überführungszahl, $\mathfrak{m}$ das Äquivalentgewicht des gelösten Salzes).

Man erhält dann aus (7) und (13)

$$W = E - \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} + \vartheta E \frac{\partial}{\partial \vartheta} \lg k \quad .$$

[1] R. GANS, Ann. d. Phys. 6. 315. 1901.

In den anderen Fällen werden die g von der Temperatur unabhängig durch $m\sigma$ ausgedrückt und es gelten dann die Gleichungen (15) und (16).

Aus diesen geht hervor, daß $E \gtreqless W$, je nachdem die elektromotorische Kraft mit wachsender Temperatur zunimmt, unverändert bleibt oder abnimmt. Die Kette nimmt, wie die Gleichung (16) angibt, im ersten Falle Wärme auf (kühlt sich beim Stromdurchgang ab); im letzteren gibt sie Wärme ab (erwärmt sich bei Stromdurchgang).

§ 4. Die experimentelle Bestätigung dieser Gleichungen ist Gegenstand sehr vieler Arbeiten geworden, deren wichtigsten Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden sollen. Vorausgeschickt seien einige von JULIUS THOMSEN[1] ausgeführte Messungen, welche sehr annähernd der Forderung der älteren Theorie $E = W$ entsprechen, die im Sinne obiger Gleichungen, aber als spezielle Fälle, für welche die elektromotorische Kraft von der Temperatur nicht merklich abhängt, aufzufassen sind. Er findet beim Daniell vollkommene Umwandlung der chemischen in elektrische Energie, nämlich die Summe der Wärmetönungen 50130, während aus der Stromwärme folgt 50290. Hier, wie im folgenden beziehen sich die Wärmetönungen für den Durchgang von 193000 Coulomb der Elektrizitätsmenge, durch welche 64 g Kupfer aus $CuSO_4$ ausgeschieden werden. Indem er die elektromotorische Kraft anderer Ketten mit dem Daniell vergleicht, findet er Werte, aus denen er eine so gut wie vollkommene Umwandlung folgerte; nämlich

	W		E
	absolut	relativ	
Zn | H_2SO_4 + 100 aq | $CdSO_4$ konz. | Cu	50 130 Cal.	1	1
Zn | H_2SO_4 + 100 aq | $CdSO_4$ konz. | Cd	16 590 „	0,33	0,33
Zn | HCl | AgCl | Ag	54 080 „	1,08	1,065
Zn | H_2SO_4 + 100 aq | HNO_3 | C	96 080 „	1,92	1,86
Zn | H_2SO_4 + 100 aq | HNO_3 + 7 aq | C	82 810 „	1,65	1,69
Cu | H_2SO_4 + 100 aq | CrO_3, SO_3 aq | C	99 790 „	1,99	1,85
Cu | H_2SO_4 + 100 aq | HNO_3 | C	45 950 „	0,92	0,88
Cu | H_2SO_4 + 100 aq | HNO_3 + 7 aq | C	32 680 „	0,65	0,73
Fe | $FeCl_2$ aq | $FeCl_3$ aq | C	44 430 „	0,89	0,90

Die HELMHOLTZschen Gleichungen wurden zuerst von CZAPSKI[2] experimentell geprüft. Er bestimmte die elektromotorischen Kräfte einer Anzahl Elemente, deren Temperaturkoeffizienten und berechnete die vom Element aufgenommene Wärme q nach (12) als Differenz von E und W, wobei W den Beobachtungen von THOMSON entnommen wurde und verglich dieses mit dem nach (16) aus der thermischen Veränderlichkeit folgenden. BRAUN[3] gibt folgende Tabelle der

Beobachtungen von CZAPSKI.

	$-\vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$	$W - E$
$ZnCl_2$ (1,247) | AgCl	+ 6,8	+ 10,68
sehr verdünnt | AgCl	+ 10,2	+ 18,4
$FeCl_2$ | Hg_2Cl_2	+ 9,8	+ 17,8
$ZnCl_2$ | Hg_2Cl_2	− 2,0	− 0,6
$ZnBr_2$ | Hg_2Br_2	− 9,4 bis − 15,6 je nach Konz. d. $ZnBr_2$	bis − 19
$CdCl_2$ | Hg_2Cl_2	− 5,4	− 4,2

[1] J. THOMSEN, WIED. Ann. 11. 246. 1880. — [2] S. CZAPSKI, WIED. Ann. 21. 209. 1884. — [3] F. BRAUN, dieses Handbuch, I. Aufl., 3. 433. 1893.

GOCKEL[1] bestimmte die thermische Veränderlichkeit der einzelnen Elektroden z. B. $Cu \underset{\vartheta_1}{|} CuSO_4 \underset{\vartheta_2}{|} Cu_3Zn \underset{\vartheta_1}{|} ZnSO_4 \underset{\vartheta_2}{|} Zn$, ferner der anderen im Elemente vorkommenden Kontaktstellen und berechnete daraus die Temperaturkoeffizienten der ganzen Elemente. Ähnliche Bestimmungen, mit denen die GOCKELS gut übereinstimmen, lagen schon vor von BOUTY[2], BLEEKRODE[3], LINDIG[4] u. a. Über die Berechtigung des Verfahrens von GOCKEL, vgl. untenstehende Literatur.[5]

Beobachtungen von GOCKEL.

(Die Lösungen enthalten 1/2 Grammäquivalent im Liter.)

	Änderung der elektromot. Kraft für 1° C. (Volt)	Im Element verbleibende Wärme $(-q)$ aus therm. Veränderlichkeit $\left(-\vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta}\right)$	Im Element verbleibende Wärme $(-q)$ aus Wärmetönung u. elektrom. Kraft $(W-E)$
ZnAc | CuAc	− 0,000025	+ 0,6	+ 3,6
ZnAc | PbAc	− 0,000044	+ 12,0	+ 19,0
ZnAc | CdAc	− 0,000190	+ 5,0	0
CdAc | PbAc	− 0,000275	+ 7,2	+ 18,7
CdAc | CuAc	+ 0,000157	− 4,0	+ 3,6
PbAc | CuAc	+ 0,000385	− 10,3	− 14,0
$ZnSO_4$ | $CuSO_4$	+ 0,000034	− 0,8	0
ZnJ_2 | CdJ_2	− 0,000090	+ 2,4	+ 9,7
$ZnBr_2$ | $CdBr_2$	− 0,000028	+ 0,73	+ 10,2
$ZnCl_2$ | AgCl	− 0,000419	+ 11,3	+ 12 bis + 16
$CdCl_2$ | AgCl	− 0,000252	+ 6,88	—
$ZnBr_2$ | AgBr	− 0,000273	+ 7,28	+ 11,2
$CdBr_2$ | AgBr	− 0,000171	+ 4,56	+ 3,1
ZnJ_2 | AgJ	− 0,000188	+ 5,00	+ 7,1
$ZnCl_2$ | Hg_2Cl_2	+ 0,000113	− 2,9	− 0,6
$CdCl_2$ | Hg_2Cl_2	+ 0,000106	− 2,8	− 4,1
$CdBr_2$ | Hg_2Br_2	+ 0,000141	− 3,76	− 20,6
ZnJ_2 | Hg_2J_2	+ 0,000341	− 8,90	− 5,8
CdJ_2 | Hg_2J_2	+ 0,000297	− 7,90	− 13,5

Eine direkte und sehr sorgfältige Prüfung der HELMHOLTZschen Relation hat H. JAHN[6] vorgenommen. Er bestimmte q direkt im Eiskalorimeter und berechnete es aus der thermischen Veränderlichkeit. In der folgenden Tabelle sind seine Resultate enthalten.

Bezeichnung des Elements	Temperaturkoeffizient (Volt)	$(-q)$ beobachtet	$(-q)$ berechnet
Cu, $CuSO_4 + 100\,H_2O$ ‖ Zn, $ZnSO_4 + 100\,H_2O$	+ 0,000034	− 0,416	− 0,428
Cu, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ aq ‖ Pb, Pb $(C_2H_3O_2)_2 + 100\,H_2O$	+ 0,000385	− 5,437	− 4,844
Ag, AgCl ‖ Zn, $ZnCl_2 + 100\,H_2O$	− 0,000409	+ 4,66	+ 5,148
Ag, AgCl ‖ Zn, $ZnCl_2 + 50\,H_2O$	− 0,00021	+ 2,186	+ 2,644
Ag, AgCl ‖ Zn, $ZnCl_2 + 25\,H_2O$	− 0,000202	+ 2,239	+ 2,54
Ag, AgBr ‖ Zn, $ZnBr_2 + 25\,H_2O$	− 0,000106	+ 1,164	+ 1,334

S. BUGARSZKY[7] hat für eine Anzahl Ketten, welche nach dem Schema Hg | HgCl | KCl | KBr | HgBr | Hg angeordnet waren, die elektromotorische

[1] A. GOCKEL, WIED. Ann. **24**. 618. 1885. — [2] E. BOUTY, C. R. **90**. 97. 917. 1880. — [3] L. BLEEKRODE, POGG. Ann. **138**. 571. 1869. — [4] F. LINDIG, ibid. **123**. 1. 1864. — [5] P. DUHEM, C. R. **104**. 1606. 1887. H. JAHN, WIED. Ann. **34**. 785. 1888. G. MEYER, WIED. Ann. **33**. 265. 1888. A. GOCKEL, ibid. **40**. 450. 1890. — [6] H. JAHN, WIED. Ann. **28**. 21. 491. 1886. — [7] S. BUGARSZKY, Ztschr. f. anorg. Chemie **14**. 145. 1897.

Kraft und deren Temperaturkoeffizienten beobachtet und $E - \vartheta\,\partial E/\partial\vartheta$ mit den aus Beobachtungen von J. THOMSEN, BERTHELOT und VARET entnommenen Werten für W verglichen.

Beobachtungen von BUGARSZKY.

Kurze Bezeichnung der Kette	$E - \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$	W
HgCl | HgBr	3 935	4 010
HgAc | HgBr	12 620	12 000
HgCl | HgJ (gelb)	8 953	9 310
HgCl | HgJ (grünlichgelb)	8 913	9 160
HgAc | HgJ (gelb)	17 834	17 275
HgCl | Hg_2O	− 3 710	− 3 280
HgAc | Hg_2O	13 230	13 270
HgCl | Hg_2SO_4	22 380	23 330
HgCl | HgS	31 148	33 555
	11 105	12 160

Ähnliche Bestimmungen sind von J. M. LOVÉN[1] mit Ketten nach dem Schema



$$Ag \mid AgNO_3 \mid KNO_3 \mid KCl(JBr) \text{ mit } AgCl(JBr) \mid Ag$$

ausgeführt worden.

A. KLEIN[2] hat Ketten mit Pb-, Cu- und Ag-Halogenen untersucht.

CZEPINSKY[3] und O. H. WEBER[4] haben die HELMHOLTZsche Relation für Ketten mit geschmolzenen Elektrolyten verifiziert.

Mit Elementen, deren Elektroden aus Schwefelmetallen bestanden, hat R. ZUPPINGER[5] ähnliche Untersuchungen ausgeführt.

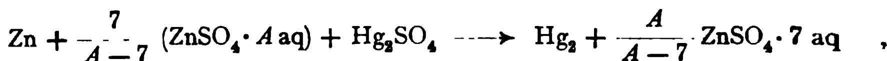
Interesse bieten die entsprechenden Verhältnisse beim Clarkelement, wenn dieses mit gesättigten Lösungen von Zinksulfat unter Zufügen des festen Hydrates hergestellt wird. Die gesättigte Lösung ist unterhalb 39° mit dem Hydrat $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$, dagegen oberhalb 39° mit dem Hydrat $ZnSO_4 \cdot 6\,H_2O$ koexistent und bei der Umwandlungstemperatur tritt eine sprungweise Änderung der Zusammensetzung ein, indem das erste Hydrat in das letztere übergeht.

Die elektromotorische Kraft dagegen bleibt bei der Umwandlungstemperatur stetig (vgl. § 15). Nach vorausgegangenen Untersuchungen von KAHLE[6], CALLENDAR und BARNES[7], COHEN[8] u. a. hat W. JAEGER[9] für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Clarkelements die folgenden Formeln angegeben:

$$\text{I unterhalb } 39^0 \quad E_t = 1{,}400_5 - 0{,}00152\,(t - 39) - 0{,}000007\,(t - 39)^2$$

$$\text{II oberhalb } 39^0 \quad E_t' = 1{,}400_5 - 0{,}00102\,(t - 39) - 0{,}000004\,(t - 39)^2 \quad .$$

Nach COHEN[10] ist nun der Kettenprozeß unter 39°



$$Zn + \frac{7}{A-7}\,(ZnSO_4 \cdot A\,aq) + Hg_2SO_4 \longrightarrow Hg_2 + \frac{A}{A-7}\,ZnSO_4 \cdot 7\,aq \quad ,$$

indem das bei Stromdurchgang sich bildende wasserfreie $ZnSO_4$ der gesättigten Lösung, welche auf 1 $ZnSO_4$ A aq enthalten mag, Wasser unter Bildung des Hydrates $ZnSO_4 + 7$ aq entzieht. Nach den Messungen von J. THOMSEN entspricht dem chemischen Vorgang eine Wärmetönung $W = 81127$, während

[1] J. M. LOVÉN, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 456. 1896. — [2] A. KLEIN, ibid. **26.** 301. 1901. — [3] V. CZEPINSKY, Ztschr. f. anorg. Chem. **19.** 208. 1899. — [4] O. H. WEBER, ibid. **21.** 305. 1899. — [5] R. ZUPPINGER, Dissert. Straßburg 1900. — [6] K. KAHLE, WIED. Ann. **51.** 174. 1894. — [7] H. L. CALLENDAR u. H. T. BARNES, Proc. Roy. Soc. **42.** (117.) 1897. — [8] E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 300. 1898. — [9] W. JAEGER, WIED. Ann. **63.** 354. 1897. — [10] E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 62. 1900.

nach den genannten elektrischen Beobachtungen Cohen für $E - \vartheta\,\partial E/\partial\vartheta$ in guter Übereinstimmung berechnet 81490. Auch oberhalb 39°, wo die Lösung mit dem Hydrat $ZnSO_4 \cdot 6\,aq$ koexistiert, findet Cohen für die Wärmetönung W des Kettenprozesses gute Übereinstimmung zwischen den nach Beobachtungen von J. Thomsen und den nach Gleichung (15) berechneten Werten. Ähnliche Untersuchungen über das Westonelement finden sich bei Cohen.[1]

Aus Gleichung (15) folgt für die Wärmetönung des Kettenprozesses

$$W_1 = E_1 - \vartheta \frac{\partial E_1}{\partial \vartheta} \quad ,$$

$$W_2 = E_2 - \vartheta \frac{\partial E_2}{\partial \vartheta} \quad ,$$

wenn durch die Indizes 1 und 2 die Werte für Temperaturen unter- und oberhalb der Umwandlungstemperatur τ bezeichnet werden.

W ändert sich bei der Umwandlungstemperatur sprungweise, E bleibt dagegen stetig, es muß daher auch $\partial E/\partial\vartheta$ sich sprungweise ändern.

Für $\vartheta = \tau$ wird $E_1 = E_2$, und $W_1 - W_2 = \varrho$ stellt die Umwandlungswärme der Hydrate pro elektrochemisches Äquivalent dar. Man erhält für diese:

$$\varrho = -\tau \left(\frac{\partial E_1}{\partial \vartheta} - \frac{\partial E_2}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta = \tau} .$$

Diese Beziehung ist von Cohen experimentell geprüft worden.

Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft vom Druck.

§ 5. Aus Gleichung (7) folgt durch Differentiation nach P

$$-\frac{\partial E}{\partial P} = \sum_\nu \frac{\partial g_\nu}{\partial P}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P\frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) + g_\nu\left(\frac{\partial}{\partial z_\nu}\frac{\partial F}{\partial P} + P\frac{\partial}{\partial z_\nu}\frac{\partial V}{\partial P} + \frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right) .$$

Berücksichtigt man, daß aus Gleichung (V) folgt (wenn etwa $z_p = P = \Gamma_p$ und $V = \gamma_p$ gesetzt wird)

$$-\frac{\partial F}{\partial P} = P\frac{\partial V}{\partial P} \quad ,$$

so folgt

(17) $$-\frac{\partial E}{\partial P} = \sum_\nu g_\nu \frac{\partial V}{\partial z_\nu} + \frac{\partial g_\nu}{\partial P}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu} + P\frac{\partial V}{\partial z_\nu}\right)$$

und nach Gleichung (3)

$$\frac{\delta V}{\delta e} = \sum_\nu g_\nu \frac{\partial V}{\partial z_\nu} \quad ,$$

so folgt, wenn die g_ν von P unabhängig sind:

(18) $$-\frac{\partial E}{\partial P} = \frac{\delta V}{\delta e} \quad ,$$

wobei $\delta V/\delta e$ die bei Durchgang von 1 Coulomb auftretetende Volumsänderung der Kombination ist. Die Gleichung ist von Duhem[2] angegeben und ist von Gilbaut[3] experimentell geprüft worden. Dieser bestimmte bei 100 Atmosphären die Änderung der elektromotorischen Kraft:

[1] E. Cohen, ibid. **34**. 612. 1900. — [2] P. Duhem, Potentiel thermody namique, p. 117. — [3] W. Gilbaut, C. R. **113**. 465. 1891.

des Daniell (20 % $ZnSO_4$)	+	5×10^{-5}	Volt
„ „ (27,56 % $ZnSO_4$)	+	2×10^{-5}	„
„ Warren de la Rue (1 % $ZnCl_2$)	+	7×10^{-5}	„
„ „ „ „ (40 % $ZnCl_2$)	−	5×10^{-5}	„
„ Akkumulators (8 % H_2SO_4)	−	12×10^{-5}	„
„ Volta	−	600×10^{-5}	„
„ Bunsen	−	405×10^{-5}	„
„ Gaselements	+	845×10^{-5}	„

Die Abhängigkeit der g vom Druck ist zuerst von GANS[1] berücksichtigt worden. Für den Fall der Konzentrationselemente, den dieser auch experimentell untersucht hat, tritt wieder nur ein einziges g in die Rechnung und man erhält aus (7):

$$(19) \qquad -\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{E}{g}\right) = \sum_{\nu} \frac{\partial V}{\partial z_{\nu}} \quad .$$

Über weitere Beobachtungen siehe NIEMÖLLER[2] und BRAUN.[3]

Abhängigkeit von der Konzentration.

§ 6. Die bisher entwickelten Sätze enthalten zwar allgemeine Beziehungen der elektromotorischen Kräfte, sie gestatten aber nicht, dieselben durch andere experimentell bestimmbare Größen auszudrücken. Diese Aufgabe ist bisher auch nicht allgemein, sondern nur in speziellen Fällen gelöst worden, welche nunmehr betrachtet werden sollen. Wenn es sich zunächst um Kombinationen handelt, welche keine gasförmigen Phasen enthalten (über solche mit gasförmigen Phasen vgl. § 11), und keine besonders hohen Drucke wirken, so kann bei der Kleinheit der Volumänderung bei festen und flüssigen Stoffen die Druckarbeit vernachlässigt und Gleichung (1) geschrieben werden

$$(20) \qquad -E = \delta F \quad ,$$

wo δF nunmehr die bei Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins eintretende Änderung der freien Energie bedeutet.

Wie schon erwähnt worden ist, finden bei Stromdurchgang chemische Veränderungen nur im Innern und an den Grenzen von Elektrolyten statt. In einfacher Weise lassen sich dieselben nur ausdrücken, wenn der Elektrolyt bloß ein Salz enthält.

Der Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins vollzieht sich nun nach HITTORF in der Weise, daß ein Bruchteil k positiver Elektrizität in der Richtung des Stromes und ein Bruchteil k' in entgegengesetzter Richtung wandert, so daß $k + k' = 1$. Die Wanderung der Elektrizität aber erfolgt nach FARADAY nur mittels der Ionen und die die Einheit der Elektrizitätsmenge tragende Masse heißt das elektrochemische Äquivalent. Beim Durchgang der positiven Elektrizitätsmenge Eins wandern demnach k Äquivalente in der Stromrichtung, k' Äquivalente in entgegengesetzter Richtung. An der Kathode scheidet sich aus: die zugewanderte Masse von k Äquivalenten und die dem weggewanderten Anion äquivalente Masse k' Äquivalente des Kations; im ganzen $k + k' = 1$ Äquivalente. Ganz entsprechend verhält es sich an der Anode. k gibt hiernach das Verhältnis der zugewanderten zur ausgeschiedenen Menge des Kations an und heißt nach HITTORF die Überführungszahl des Kations und entsprechend $k' = 1 - k$ die Überführungszahl des Anions.

Wenn nun der Elektrolyt bloß ein Salz enthalten soll, so ist der allgemeinste Fall, der mit dieser Voraussetzung verträglich ist, der einer ungleichmäßig konzentrierten Lösung eines Salzes in einem nichtleitenden Lösungsmittel.

---

[1] R. GANS, Ann. d. Phys. 6. 315. 1901. — [2] F. NIEMÖLLER, WIED. Ann. 18. 429. 1883. — [3] F. BRAUN, Ztschr. f. phys. Chem. 1. 270. 1887.

Es soll angenommen werden, daß die Zusammensetzung der Lösung in allen Querschnitten senkrecht zur Stromrichtung konstant sei und sich längs einer in dieser Richtung gezogenen Geraden, deren Länge von einem festen Punkte aus a beträgt, stetig ändere. Über der Längeneinheit von a befinde sich die Lösung von x g wasserfreiem Salz und y g Lösungsmittel, wo x und y von a abhängig sind. $\mathfrak{F}(xy)$ sei die freie Energie dieser Menge der Lösung. Wenn F die freie Energie der ganzen Menge des betrachteten Elektrolyten bedeutet und δF die Änderung, welche diese beim Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins bezeichnet, so ist zunächst

$$\delta F = \Delta_i + \delta G_1 + \delta G_2 \quad ,$$

wenn Δ_i die entsprechende Änderung im Innern des Elektrolyten, δG die an den Grenzen bedeuten. Bei Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins bleibt y ungeändert, x aber erfährt eine Änderung δx, welche folgendermaßen ermittelt werden kann:

Im Volumenelement über da befinden sich $x\,da$ g Salz, es treten nun

durch den Querschnitt bei a ein k Äquiv. Kation,

„ „ „ „ $a + da$ aus $k + \frac{\partial k}{\partial a} da$ Äquiv. Kation.

Es findet also eine Zunahme um $-\frac{\partial k}{\partial a} da$ Äquiv. Kation

und entsprechend „ „ „ $+\frac{\partial k'}{\partial a} da$ Äquiv. Anion

statt. Da $k + k' = 1$, so ist

$$\frac{\partial k}{\partial a} = -\frac{\partial k'}{\partial a'} \quad ,$$

es sind also äquivalente Mengen Ionen, oder im ganzen $\frac{\partial k'}{\partial a} da$ Äquivalent Salz zugewachsen. Ist $\mathfrak{m}$ das elektrochemische Äquivalent des Salzes, so beträgt demnach die Zunahme der im Volumelement über da enthaltenen Salzmenge

$$\delta(x\,da) = \mathfrak{m} \frac{\partial k'}{\partial a} da$$

oder

$$\delta x = \mathfrak{m} \frac{\partial k'}{\partial a} \quad .$$

Dabei ist $\mathfrak{m} = \sigma \mathfrak{M}$, wo $\mathfrak{M}$ das in Grammen ausgedrückte chemische Äquivalentgewicht und $\sigma = 1{,}036 \cdot 10^{-5}$ ist. Die Änderung der freien Energie der Lösung über da beträgt $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \delta(x\,da)$.

Erstreckt sich der Elektrolyt von a_1 bis a_2, so beträgt der ganze im Innern desselben stattfindende Zuwachs an freier Energie

$$\Delta_i = \mathfrak{m} \int_{a_1}^{a_2} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \cdot \frac{\partial k'}{\partial a} da \quad ,$$

oder, weil die Überführungszahl k nur von der Konzentration

$$h = \frac{x}{y}$$

abhängig ist:

$$\Delta_i = \mathfrak{m} \int_{h_1}^{h_2} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \frac{\partial k'}{\partial h} dh \quad ,$$

wo h_1 und h_2 die Konzentrationen an den Grenzen a_1 und a_2 bedeuten, oder nach partieller Integration unter Berücksichtigung, daß $\partial \mathfrak{F} / \partial x$ nur von h abhängig ist (vgl. folgender § 7).

$$\Delta_i = \mathfrak{m} \left[k_2' \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right)_{h_2} - k_1' \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right)_{h_1} - \int_{h_1}^{h_2} k' \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right) dh \right] \quad .$$

Im ganzen erhält man somit für die Änderung der freien Energie des Elektrolyten:

$$(21) \quad \delta F = \mathfrak{m} \left[k_2' \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right)_{h_2} - k_1' \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right)_{h_1} - \int_{h_1}^{h_2} k' \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right) dh \right] + \delta G_1 + \delta G_2 \quad .$$

Die δG sind nicht allgemein angebbar, vielmehr von der Art der Grenzfläche abhängig und müssen in jedem Falle besonders bestimmt werden. Es ist ersichtlich, daß im Innern nur bei ungleichmäßiger Konzentration bei Stromdurchgang Veränderungen in der Zusammensetzung auftreten, sonst bloß an den Grenzflächen.

§ 7. Die Berechnung von $\partial \mathfrak{F} / \partial x$ kann auf zwei verschiedenen Wegen geschehen.

a) Nach HELMHOLTZ. $\mathfrak{F}$ ist eine homogene Funktion erster Ordnung in x und y und es besteht daher die EULERsche Gleichung

$$\mathfrak{F} = x \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} + y \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}$$

wo $\partial \mathfrak{F} / \partial x$ und $\partial \mathfrak{F} / \partial y$ nur von der Konzentration abhängen. Differentiation nach x ergibt

$$(22) \quad \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right) = - \frac{1}{h} \frac{d}{dh} \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y} \quad .$$

Es ist nun $\partial \mathfrak{F} / \partial y$ die Zunahme der freien Energie, wenn ein Gramm des Lösungsmittels der Lösung zugefügt wird. Bedeutet Ψ die isotherme und reversible Arbeit, die bei dieser Mischung gewonnen werden kann, und ψ die freie Energie von einem Gramm des Lösungsmittels, so folgt aus (VIII):

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y} = \psi - \Psi \quad .$$

Ψ läßt sich nun mittels eines isothermen Destillationsprozesses berechnen, wenn man voraussetzt, daß auf den gesättigten Dampf des Lösungsmittels die Gasgesetze angewendet werden können.

Es bezeichne p den Dampfdruck über der Lösung und werde vorausgesetzt, daß in demselben nur das Lösungsmittel vorhanden sei; p_0 sei der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels und r die Konstante dieses Dampfes, v und v_0 die p und p_0 entsprechenden spezifischen Volumina. Wird 1 g des Lösungsmittels beim Drucke p_0 verdampft, dieser Dampf isotherm bis zum Drucke p gedehnt und sodann bei diesem Drucke über der Lösung kondensiert, so folgt für die Arbeit dieses isothermen und reversiblen Prozesses

$$\Psi = p_0 v_0 + r \vartheta \log \frac{p_0}{p} - p v$$

oder, da

$$p_0 v_0 = p v = r \vartheta = \frac{R}{\mu_0} \cdot \vartheta \quad ,$$

wo μ_0 das Molekulargewicht des dampfförmigen Lösungsmittels,

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y} = \psi - r \vartheta \log \frac{p_0}{p} \tag{23}$$

und

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) = - \frac{r \vartheta}{h} \frac{d}{dh} \log p \quad . \tag{24}$$

b) Für Lösungen mit höherem Salzgehalt als der des Kryohydrats kann, wie Verfasser gezeigt hat, $\partial \mathfrak{F} / \partial x$ in folgender Weise bestimmt werden.[1]

Die Lösung lasse sich herstellen aus z g eines Hydrats und y g des Lösungsmittels, und bei der Temperatur ϑ' soll dieses Hydrat mit der Lösung koexistieren. Bezeichnet ζ die gesamte, φ die freie Energie von einem Gramm des Hydrats, sei λ die Lösungswärme des Hydrats in der Lösung f die isotherme und reversible Arbeit, welche bei diesem Vorgang geleistet werden kann, so ist

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \zeta - \lambda \quad ,$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} = \varphi - f \quad ,$$

$$\lambda = l + (s - \sigma) \vartheta \quad ,$$

wo s und σ die spezifische Wärme des Hydrats und der Lösung sind, und ebenso wie l von der Konzentration $h = z/y$ abhängen. Wird von der Druckarbeit abgesehen, so folgt aus (Xa)

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} - \vartheta \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z}\right) \quad ,$$

woraus

$$\lambda = - \vartheta^2 \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{f}{\vartheta}\right)$$

oder integriert

$$\frac{l}{\vartheta} - (s - \sigma) \log \vartheta = \frac{f}{\vartheta} + \Phi(h) \quad .$$

Für $\vartheta = \vartheta'$ wird $f = 0$, wodurch

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} = \varphi - l\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right) + (s - \sigma) \vartheta \log \frac{\vartheta}{\vartheta'} \quad . \tag{25}$$

Wenn nun 1 g Hydrat aus α g trockenem Salze und β g Lösungsmittel zusammengesetzt ist, so folgt

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} = \alpha \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} + \beta \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y} \quad .$$

Aus (25) und (23) folgt

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} = \frac{1}{\alpha}\left[\varphi - l\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right) - \beta \psi + \beta r \vartheta \log \frac{p_0}{p} + (s - \sigma) \vartheta \log \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right] \quad . \tag{26}$$

---

[1] M. CANTOR, Ann. d. Phys. **10**, 205. 1903.

Anstatt wie bei a) durch den Dampfdruck durch Gleichung (23) kann $\partial \mathfrak{F}/\partial y$ auch durch die Gefrier- oder Siedetemperatur der Lösung ausgedrückt werden. Man erhält diese Beziehung einfach aus Gleichung (25), indem man das feste Lösungsmittel als Hydrat von der Konzentration Null betrachtet. Es wird dann

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y} = \varphi - l\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right) + (s - \sigma)\,\vartheta \log \frac{\vartheta}{\vartheta'} \quad ,$$

wobei λ aber die Wärmetönung beim Hinzufügen von 1 g Eis zur Lösung, d. i. die Schmelzwärme, und ϑ' die Gefriertemperatur der Lösung bedeuten. Sehr angenähert folgt hieraus und aus (22)

$$(27) \qquad \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) = \frac{1}{h}\left[\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)\frac{d\lambda}{dh} + \frac{\lambda}{\vartheta'}\,\frac{d\vartheta'}{dh}\right] \quad .$$

Nur für die Gefriertemperatur $\vartheta = \vartheta'$ wird exakt

$$(28) \qquad \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) = \frac{1}{h}\,\frac{\lambda}{\vartheta'}\,\frac{d\vartheta'}{dh} \quad .$$

Dieselben Ausdrücke gelten auch, wenn λ die Wärmetönung beim Verdampfen von 1 g des Lösungsmittels aus der Lösung und ϑ' die Siedetemperatur bedeuten.[1]

§ 8. Nur die vom Verfasser gegebenen Formel (26) gestattet einen direkten Vergleich mit der Erfahrung. Um aus (24) oder (28) $\partial \mathfrak{F}/\partial x$ bestimmen zu können, müßten die Dampfspannungen bezw. die Gefrier- und Siedetemperaturen und die zugehörigen Wärmegrößen λ als Funktionen der Konzentration bekannt sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Was die Dampfspannungen betrifft, hat WÜLLNER für dieselben die empirische Formel

$$(29) \qquad \frac{p_0 - p}{p_0} = b \cdot h \quad ,$$

wo b eine Konstante angegeben. Nach VAN'T HOFF kann für sehr verdünnte Lösungen angenähert gesetzt werden

$$(30) \qquad \log \frac{p_0}{p} = j \cdot h\,\frac{\mu_0}{\mu} \quad ,$$

wobei μ_0 das Molekulargewicht des Lösungsmittels μ das des Gelösten und j die Anzahl der Partikeln angibt, in welches ein Molekül desselben bei der Lösung zerfällt (vgl. III. Teil § 24).

Spezielle Fälle.

A. Kombinationen, welche nur einen Elektrolyten enthalten.

1. Konzentrationselemente.

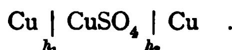
§ 9. Die aus (20) und (21) folgende Gleichung

$$(31) \quad -E = \delta \mathfrak{F} = \mathfrak{m}\left[k_2'\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_2} - k_1'\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_1} - \int_{h_1}^{h_2} k'\,\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) dh\right] + \delta G_1 + \delta G_2$$

soll nun für eine Reihe spezieller Fälle angewendet werden. Zunächst auf die Kombinationen, welche als Konzentrationselemente bezeichnet werden, und welche für die Theorie der Lösung ein hervorragendes Interesse besitzen. Man unter-

[1] Vgl. M. PLANCK, Zeitschr. f. phys. Chem. 41. 212. 1902.

scheidet zwei Arten solcher Elemente. Bei denen erster Art bestehen beide Elektroden aus demselben Metall. Der Elektrolyt wird aus der ungleichmäßig konzentrierten Lösung eines Salzes desselben gebildet, z. B.:



$$\mathrm{Cu} \underset{h_1}{|} \mathrm{CuSO_4} \underset{h_2}{|} \mathrm{Cu} \quad .$$

Bei Stromdurchgang löst sich an der Anode ein Äquivalent des Metalls und scheidet sich an der Kathode ab. Durch Zuwandern von k' Äquivalent des Anions vermehrt sich der Salzgehalt an der Anode (1) um k_1' Äquivalent, während durch Wegwandern von k_2' Äquivalent des Anions von der Kathode dort der Salzgehalt um k_2' vermindert wird. Demnach ist

$$\delta G_1 = k_1' \cdot \mathfrak{m} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_1} - f_m$$

und

$$\delta G_2 = - k_2' \cdot \mathfrak{m} \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_2} + f_m \quad ,$$

wenn mit f_m die freie Energie von einem elektrochemischen Äquivalent des Metalls bezeichnet wird. Dies in (31) eingesetzt, ergibt für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente erster Art

$$(32) \qquad E_{\mathrm{I}} = \mathfrak{m} \int_{h_1}^{h_2} k' \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) dh$$

oder unter Benutzung von (24)

$$(33) \qquad E_{\mathrm{I}} = - \mathfrak{m}\, r\, \vartheta \int_{h_1}^{h_2} \frac{k'}{h} \frac{d}{dh} (\log p)\, dh \quad .$$

Dies ist die von Helmholtz im Jahre 1877 gefundene Gleichung für das Konzentrationselement erster Art.

Zur Auswertung derselben hat Helmholtz die Wüllnersche Formel (29) benutzt, wodurch man für geringe Konzentrationen erhält

$$E_{\mathrm{I}} = \mathrm{const.} \log \frac{S_1}{S_2} \quad ,$$

wo S die Wassermenge, die mit einem Gewichtsteil des wasserfreien Salzes in der Lösung vereinigt ist, bedeutet. Für die Abhängigkeit der Überführungszahl k' des Anions von der Konzentration Helmholtz eine Interpolationsformel aufgestellt und benutzt. Die Gleichung von Helmholtz ist für Zellen mit Kupfervitriol und Kupferelektroden und Zinkvitriol und Zinkelektroden von J. Moser[1] angewendet worden. Die folgende Tabelle enthält die von Helmholtz nach jenen Beobachtungen angegebenen und berechneten Zahlen.

Kupfersulfat.

S_a	S_k	E beobachtet	E berechnet
128,5	4,208	27	27,4
—	6,352	25	23,8
—	8,496	21	21,4
—	17,07	16	15,8
—	34,22	10	10,3

Zinksulfat.

S_a	S_k	E beobachtet	E berechnet
163	1,972	36	30,9
—	2,963	28	27,8
—	4,944	22	24,7
—	10,889	18	18,4

[1] J. Moser, Wied. Ann. **14**. 62. 1881.

Bei den Konzentrationselementen zweiter Art werden die Elektroden gebildet aus einem Metall, welches mit einem schwerlöslichen Salze überschichtet ist. Als Elektrolyt dient die Lösung eines Salzes, welches dasselbe Anion wie das zum Überschichten benutzte enthält, z. B.



$$HgHg_2Cl_2 \underset{h_1}{|} HCl \underset{h_2}{|} Hg_2Cl_2Hg \quad .$$

Damit die gestellte Bedingung, daß der Elektrolyt die Lösung bloß eines Salzes sei, genügend erfüllt sei, muß das überschichtende Salz schwer löslich sein.

Bei Stromdurchgang wird an der Anode ein Äquivalent des Depolarisators Hg_2Cl_2 gebildet, ein Äquivalent des Metalls verbraucht, während an der Kathode ein Äquivalent des Metalls entsteht und ein Äquivalent des Depolarisators zersetzt wird. Durch Wegwandern von k_1 Äquivalent des Kations von der Anode nimmt der Salzgehalt dort um k_1 Äquivalent ab, während an der Anode eine Zunahme um k_2 Äquivalent Salz erfolgt. Daraus ergibt sich

$$\delta G_1 = - k_1 \cdot \mathfrak{m} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_1} + f_D - f_m$$

und

$$\delta G_2 = k_2 \cdot \mathfrak{m} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_2} - f_D + f_m \quad .$$

wo f_D die freie Energie eines Äquivalenten des Depolarisators bedeutet.

Berücksichtigt man, daß $k = 1 - k'$, so folgt aus (31) für die elektromotorische Kraft der Konzentrationselemente zweiter Art

$$(34) \qquad - E_{II} = \mathfrak{m} \cdot \int_{h_1}^{h_2} k \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) dh$$

oder mit Benutzung von (24)

$$(35) \qquad E_{II} = \mathfrak{m} \cdot r \cdot \vartheta \int_{h_1}^{h_2} \frac{k}{h} \cdot \frac{d}{dh} (\log p) \cdot dh \quad .$$

Messungen von Konzentrationselementen haben Wright und Thomson[1], Goodwin[2], F. Exner[3], Lehfeld[4] u. a. ausgeführt, vgl. auch III. Teil § 20.

Warburg[5] hat beobachtet, daß gleiche Metalle, in dieselbe Lösung eintauchend, eine Potentialdifferenz zeigen, wenn die Lösung, welche die eine Elektrode umgibt, lufthältig, die andere luftfrei ist. Die elektromotorischen Kräfte dieser „Luftelemente“ führt er auf Konzentrationsunterschiede zurück.

2. Amalgamketten.

§ 10. Amalgame von verschiedenem Gehalte, welche in die Lösung eines Elektrolyten eintauchen, zeigen Potentialdifferenzen, welche zuerst von v. Türin[6] und G. Meyer[7] berechnet und beobachtet worden sind. Man kann auch bei

---

[1] C. R. A. Wright u. C. Thomson, Phil. Mag. (5) **17.** 282. 377. 1884. — [2] H. Goodwin, Ztschr. f. phys. Chem. **13.** 577. 1894. — [3] F. Exner, Wien. Ber. IIa **103.** 845. 1894. — [4] R. A. Lehfeldt, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 257. 1900. — [5] E. Warburg, Wied. Ann. **38.** 321. 1889. — [6] V. v. Türin, Ztschr. f. phys. Chem. **5.** 340. 1890; **7.** 221. 1891. — [7] G. Meyer, ibid. **7.** 477. 1891.

diesen Amalgamketten zwei Arten unterscheiden, je nachdem als Elektrolyt ein Quecksilbersalz oder ein Salz des im Quecksilber gelösten Metalls benutzt wird. Im ersten Falle muß das im Quecksilber gelöste Metall edler als Quecksilber sein, im zweiten unedler, um der Bedingung zu genügen, daß nur ein Salz im Elektrolyten enthalten sei. Die Amalgame können ohne irgend einer besonderen Annahme als Lösungen von Metallen in Quecksilber aufgefaßt werden, da von diesen nur vorausgesetzt wurde, daß ihre freie Energie homogene Funktion erster Ordnung der Gewichte ihrer Bestandteile sei. Bezeichnet man daher mit x das Gewicht des in Quecksilber gelösten Metalls, y das des Quecksilbers und $\mathfrak{F}$ die freie Energie des Amalgams, so gelten die Gleichungen (23) und (24) des § 7. Da der Elektrolyt bei diesen Ketten gleichmäßig konzentriert ist, so geht die Gleichung (31) über in

$$-E = \delta G_1 + \delta G_2 \quad .$$

Bei den Ketten, welche ein Quecksilbersalz und edle Amalgame enthalten, wird bei Stromdurchgang an der Kathode (2) ein Äquivalent Quecksilber ausgeschieden, an der Anode (1) dieselbe Menge gelöst. Dementsprechend ist

$$\delta G_1 = -\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}\right)_{h_1} \cdot \mathfrak{m}_0$$

und

$$\delta G_2 = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}\right)_{h_2} \cdot \mathfrak{m}_0$$

$\mathfrak{m}_0$ ist das elektrochemische Äquivalent des Quecksilbers. Unter Rücksicht auf Gleichung (23) und (30) ergibt sich für die elektromotorische Kraft dieser Ketten:

$$E = \mathfrak{m}_0 \cdot r \cdot \vartheta \cdot j \cdot \frac{\mu_0}{\mu}(h_2 - h_1) \quad ,$$

wenn h_1 und h_2 die Konzentrationen des Amalgams an der Anode bezw. Kathode bezeichnen. Berücksichtigt man noch $r\mu_0 = R$, so wird

$$E = j\frac{\mathfrak{m}_0}{\mu} \cdot R \cdot \vartheta(h_2 - h_1) \quad .$$

Messungen von derartigen Ketten sind nicht ausgeführt worden, wohl aber von Ketten mit unedlen Amalgamen. Bei diesen wird durch Stromdurchgang an der Kathode ein elektrochemisches Äquivalent des in Quecksilber gelösten Metalls ausgeschieden und an der Anode gelöst. Dementsprechend hat man

$$\delta G_1 = -\mathfrak{m}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_1}$$

$$\delta G_2 = \mathfrak{m}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_2} \quad ,$$

und man erhält:

$$E = j \cdot \frac{\mathfrak{m}}{\mu} \cdot R \cdot \vartheta \log\left(\frac{h_1}{h_2}\right) \quad .$$

MEYER hat diese Gleichung benutzt, um aus den beobachteten Werten von E die Molekulargewichte μ der Metalle zu berechnen. Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen von MEYER.

Temperatur	$\frac{1}{h_1}$	$\frac{1}{h_2}$	E beobachtet	μ	E berechnet
			Zn-Amalgam, $ZnSO_4$		
11,6	0,003366	0,00011305	0,0419	64,4	0,0416
67,5	„	„	0,0516	62,5	0,0497
18,0	„	„	0,0433	63,7	0,0425
18,0	„	„	0,0415	66,4	0,0425
12,4	0,002280	0,0000608	0,0474	60,9	0,0445
58,2	„	„	0,0520	64,5	0,0517
0,2	„	„	0,0452	61,1	0,0426
60,0	„	„	0,0520	64,8	0,0519
			Cd-Amalgam, CdJ_2		
16,3	0,0017705	0,00005304	0,0433	112,9	
12,6	„	„	0,0461	104,7	
60,1	„	„	0,0562	100,2	
13,0	0,0005937	0,00007035	0,0260	113,0	
13,3	„	„	0,0264	111,4	
			Pb-Amalgam, Pb-Acetat		
21,1	0,001811	0,0005857	0,0143	206,1	
18,8	0,0013963	0,0004646	0,0141	202,2	
			Sn-Amalgam, $SnCl_2$		
20,0	0,000792	0,0000800	0,0271	125,3	
20,9	0,0005866	0,0001637	0,0153	124,3	
			Cu-Amalgam, $CuSO_4$		
17,3	0,0003874	0,00009587	0,01818	63,3	
20,8	0,0004472	0,00016645	0,0124	63,7	
			Na-Amalgam mit drei verschiedenen Elektrolyten.		
20,2	0,0003325	0,0000953	0,0327	22,2	
18,5	0,000282	0,0000982	0,0248	24,5	
12,0	0,0002233	0,0001006	0,0174	25,9	

Aus diesen Beobachtungen würde folgen, daß die Moleküle der in Quecksilber gelösten Metalle einatomig wären.

Die elektromotorische Kraft derartiger Ketten ist von der Natur des Lösungsmittels und der Konzentration der Lösung unabhängig. H. P. CADY[1] hat dies experimentell bestätigt, indem er Zn-Amalgam mit Lösungen von $ZnCl_2$ in Wasser, Alkohol und Pyridin, Ca-Amalgam mit Lösungen von $CaCl_2$ und CaJ_2 in Alkohol und Pyridin bei verschiedenen Konzentrationen untersuchte.

Metalle	Lösungs-mittel	Konzentr. d. Lösung	Konzentr. d. Amalg. 1	Konzentr. d. Amalg. 2	Tempe-ratur	E berechnet	E beobachtet
Zn	Wasser	100	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	Wasser	10	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	Alkohol	10	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	Alkohol	120	1,138	0,0977	17	0,0308	0,0290
Zn	Pyridin	ca. 50	1,138	0,0977	18	0,0310	0,0291
Ca	Pyridin	gesättigtes CaJ_2	0,11	0,0546	20	0,0088	0,0188
Ca	Pyridin	„ CaJ_2	0,11	0,0546	20	0,0087	0,182?
Ca	Alkohol	„ $CaCl_2$	0,11	0,0546	20	0,0088	0,0191

[1] H. P. CADY, Journ. of phys. chemistry 2. 551. 1898.

Weitere Beobachtungen zeigen, daß die angewendete Dampfdruckformel keine allgemeine Geltung besitzt.

3. Gasbatterie.

§ 11. Viele Metalle, besonders Platin und Palladium, absorbieren größere Mengen von Gasen und durch diese Absorption wird die elektromotorische Wirkung solcher Metalle bedeutend verändert. So zeigen gleiche Platinelektroden, in denselben Elektrolyten eingetaucht, eine beträchtliche Potentialdifferenz, wenn sie mit verschiedenen Gasen beladen sind. Hierauf beruhen die zuerst von GROVE untersuchten Gasketten.

Derartige Kombinationen bieten für die Theorie ein besonderes Interesse, weil sich ihre elektromotorische Kraft exakt berechnen läßt, wenn die bei Stromschluß stattfindenden Veränderungen umkehrbar sind. Auf diese Voraussetzung, welche allgemein für alle hier behandelten Fälle gemacht worden ist, sei hier nochmals hingewiesen, weil dieselbe nicht leicht mit genügender Annäherung erfüllt werden kann. So beobachtete z. B. FIGUIER[1], welcher als Elektroden unten geschlossene Hohlzylinder aus Graphit, welcher mit den Gasen beschickt wurde, benutzte in sauren oder alkalischen Lösungen des Elektrolyten

die	Bildung	von	Schwefelsäure	aus	SO_2	und	Luft
„	„	„	Ammoniak	„	N	„	H
„	„	„	Ameisensäure und Oxalsäure	„	CO	„	CO_2
„	„	„	Ameisensäure und Essigsäure	„	C_2H_4	„	O
„	„	„	„ „ „	„	H	„	CO_2
„	„	„	Essigsäure	„	CH_4	„	CO_2

RICHARZ u. LONNES[2] und WILSMORE[3] beobachteten unter Bedingungen, welche auch in der Gaskette erfüllt sind, eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, welche BOSE[4] weiter untersucht hat. Da von derartigen Produkten des Kettenprozesses nicht angenommen werden kann, daß sie bei entgegengesetzt gerichtetem Stromdurchgang in die Ausgangsstoffe zurückverwandelt werden, so ist zur Anwendung der Theorie erforderlich, daß diese Vorgänge neben den reversiblen vernachlässigt werden können. Am besten scheint diese Bedingung bei der H | verd. H_2SO_4 | O-Kette erfüllt zu sein, für welche nach SMALE[5] die Gleichung (15) erfüllt ist und für welche BOSE[6] gezeigt hat, daß ihre elektromotorische Kraft von der Stromrichtung unabhängig ist. Die Theorie dieser Kette wurde von BUCHERER[7] entwickelt. OSTWALD[8] hat dieselbe auf Grund der NERNSTschen Hypothese des elektrolytischen Lösungsdruckes (siehe III. Teil) behandelt. SMALE[9] hat aus OSTWALDs Formeln geschlossen, daß die elektromotorische Kraft der Gaskette von der Natur und Konzentration der Elektrolyte unabhängig sei und gemeint, diesen Schluß durch seine Versuche bestätigt zu haben, obgleich nach seinen Messungen die elektromotorische Kraft der H | O-Kette

zwischen 0,594, wenn der Elektrolyt 0,1 JH ist,
und 1,098, wenn der Elektrolyt 0,1 KOH ist,

schwankt und gibt als den von der Natur und Konzentration des Elektrolyten unabhängigen Wert der H_1O-Kette 1,075 an. Später[10] durch NERNST auf einen Fehler in der Formel aufmerksam gemacht, gibt er eine neue Messungsreihe für die H | Salzsäure | Cl-Kette, welche die Abhängigkeit der elektromotorischen

[1] A. FIGUIER, C. R. **98.** 1575. 1884. — [2] F. RICHARZ u. C. LONNES, Ztschr. f. phys. Chem. **20.** 145. 1896. — [3] N. T. M. WILSMORE, ibid. **35.** 291. 1900. — [4] E. BOSE, ibid. **38.** 1. 1901. — [5] F. J. SMALE, ibid. **14.** 177. 1894. — [6] E. BOSE, ibid. **34.** 701. 1900. — [7] A. H. BUCHERER, Grundzüge einer thermodynamischen Theorie der elektrochemischen Kräfte. Freiberg 1897. — [8] W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chemie **2.** 895. II. Aufl. 1893. — [9] F. J. SMALE, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 577. 1894. — [10] F. J. SMALE, ibid. **16.** 562. 1895.

Kraft von der Konzentration der Säure dartut. Da aber auch die neue Formel für die O | H-Kette keine merkliche Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Zusammensetzung des Elektrolyten erkennen läßt, so wird die Angabe, daß dieser der konstante Wert 1,075 zukommt, im Gegensatz zu dem Ergebnis der eigenen Messungen aufrecht erhalten und die Abweichungen auf ein unkontrollierbares Spiel der Ionen zurückgeführt, ein Hilfsmittel, welches in der einschlägigen Literatur auch sonst häufig wiederkehrt. Ob die notwendige Voraussetzung der Umkehrbarkeit des Kettenprozesses bei den untersuchten Kombinationen auch nur annähernd erfüllt ist, wird weiter nicht untersucht.

Auf derselben Grundlage, aber verständiger, hat Bose[1] dieselbe Rechnung ausgeführt, die hypothetischen Vorstellungen zum Teil weiter entwickelt und versucht, diese mit der von Riecke und Drude entwickelten Elektronentheorie in Zusammenhang zu bringen. Er gelangt zu der Folgerung, daß bei Verwendung von Metalloiden (Selen, Tellur) als Elektroden in Vakuumröhren von der Kathode diejenigen Strahlen ausgehen müßten, welche bei metallischen Elektroden von der Anode emittiert werden und die — Anodenstrahlen — nach W. Wiens Messungen aus Teilchen von der Masse der Atome bestehen. Das Experiment bestätigt aber diesen Schluß nicht, vielmehr gehen auch von metalloidischen Kathoden Kathodenstrahlen aus. Im übrigen sind besondere hypothetische Vorstellungen nicht erforderlich, um die elektromotorische Kraft der Gaskette exakt zu berechnen, wenn bei Stromschluß ein im benützten Elektrolyten enthaltener Bestandteil umkehrbar gebildet wird und ein Druck angebbar ist, bei welchem dieser Bestandteil bei der Versuchstemperatur im Zustand eines vollkommenen Gases sich befindet.

Dies vorausgesetzt, soll eine vom Verfasser bei noch nicht veröffentlichten Versuchen benützte Anordnung als Schema zugrunde gelegt werden.

Bei derselben bestehen die Elektroden aus porösem Platin von so feiner Struktur, daß, wenn sie einerseits mit dem Elektrolyten, andererseits mit einem Gase in Berührung stehen, letzteres unter hohen Druck gebracht werden kann, ohne in die Flüssigkeit auszuströmen, indem der große Kapillardruck im Porus den Gasdruck äquilibriert. Solche Elektroden wurden erhalten, indem kleine Zellen aus unglasiertem porösen Porzellan wiederholt mit konzentrierten Lösungen von Platinchlorid getränkt, getrocknet und bei möglichst niederer Temperatur im Wasserstoffstrome reduziert wurden, bis die Zellen sich genügend leitend erwiesen, um den Platingehalt galvanoplastisch verstärken zu können. Es können dann die Gase bis zu einigen Atmosphären in die Zellen gepreßt und beliebig reguliert werden. Die Anordnung gestattete, Zellen von 3 cm Durchmesser und 6 cm Höhe stundenlang einen konstanten Strom von 0,1 Ampère zu entnehmen.

Es sei nun P der Partialdampfdruck desjenigen Bestandteils des Elektrolyten, welcher bei Stromschluß entsteht, also z. B. des H_2O in der H | O der HCl in der H | Cl-Kette. P_1, P_2 sollen die Drucke der Gase in den Zellen und entsprechend V_1, V_2 die Volumina derselben, f, f_1, f_2 die freien Energien des Elektrolyten und der Gase, z, z_1, z_2 die Massen des im Elektrolyten enthaltenen Bildungsprodukts und die der Gase bezeichnen. Da das Volumen des Elektrolyten als unveränderlich angesehen werden kann, so geht die Gleichung (5) über in

$$-E = \sum_{\nu} g_{\nu} \left(\frac{\partial F}{\partial z_{\nu}} + P_1 \frac{\partial V_1}{\partial z_{\nu}} + P_2 \frac{\partial V_2}{\partial z_{\nu}} \right) \quad ,$$

wo

$$F = f + f_1 + f_2 \quad .$$

---

[1] E. Bose, Ztschr. f. phys. Chem. 34. 701. 1900.

Für die Gase gelten nun die Gleichungen

$$P_1 V_1 = \frac{R \cdot \vartheta}{\mu_1} \cdot z_1$$

und

$$\frac{\partial f_1}{\partial z_1} = {}_0\varphi_1 + \frac{R\vartheta}{\mu_1} \log\left(\frac{P_1}{P_0}\right) \quad .$$

Für den Elektrolyten aber findet man

$$\frac{\partial f}{\partial z} = {}_0\varphi + \frac{R\vartheta}{\mu} \cdot \log\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad ,$$

wo mit μ_1, μ_2, μ die Molekulargewichte, mit φ_1, φ_2, φ die freien Energien der Gase bezw. des bei Stromschluß entstehenden Bestandteiles des Elektrolyten bei der Temperatur ϑ bezeichnen; und durch den Index 0 angedeutet wird, daß die freien Energien dem Drucke P_0 entsprechen. Die g werden hier durch die elektrochemischen Äquivalente $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{m}_2$ angegeben und zwar ist

$$g = \mathfrak{m} \quad ; \qquad g_1 = -\mathfrak{m}_1 \quad ; \qquad g_2 = -\mathfrak{m}_2 \quad .$$

Hierdurch wird

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} -E = {} & \frac{\mathfrak{m}}{\mu}\left({}_0\varphi \cdot \mu + R\vartheta + R\vartheta \log \frac{P}{P_0}\right) \\ & - \frac{\mathfrak{m}_1}{\mu_1}\left({}_0\varphi_1 \cdot \mu_1 + R\vartheta + R\vartheta \log \frac{P_1}{P_0}\right) \\ & - \frac{\mathfrak{m}_2}{\mu_2}\left({}_0\varphi_2 \cdot \mu_2 + R\vartheta + R\vartheta \log \frac{P_2}{P_0}\right) \quad . \end{aligned} \right.$$

Die Größen ${}_0\varphi$, ${}_0\varphi_1$ und ${}_0\varphi_2$ lassen sich eliminieren, wenn man die Bedingungen kennt, unter welchen die Gase mit der aus ihnen entstehenden gasförmigen Verbindung im Dissoziationsgleichgewicht stehen.

Es bezeichne H die freie Energie eines aus z, z_1, z_2 Gramm bestehenden Gemenges dieser Gase P', P_1', P_2' die Partialdrucke derselben in dem Gemenge, V das Volumen des letzteren. Wenn zwischen den Bestandteilen dieses Gemenges dieselbe Reaktion wie in der Gaskette stattfinden kann, so ist die Bedingung des Gleichgewichts in bezug auf diese mögliche Umsetzung ausgedrückt durch:

$$\frac{\partial H}{\partial z} \cdot \mathfrak{m} - \frac{\partial H}{\partial z_1} \cdot \mathfrak{m}_1 - \frac{\partial H}{\partial z_2} \cdot \mathfrak{m}_2 + (P' + P_1' + P_2')\,\delta V = 0 \quad ,$$

wobei

$$(P' + P_1' + P_2')\,V = R\vartheta\left(\frac{z}{\mu} + \frac{z_1}{\mu_1} + \frac{z_2}{\mu_2}\right) \quad .$$

und

$$\frac{\partial H}{\partial z} = {}_0\varphi + \frac{R\vartheta}{\mu} \log\left(\frac{P'}{P_0}\right) \quad ,$$

ebenso für $\partial H/\partial z_1$ und $\partial H/\partial z_2$. Als Bedingungsgleichung für die Partialdrucke im Gleichgewicht folgt hieraus

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{\mathfrak{m}}{\mu}\left({}_0\varphi \cdot \mu + R\vartheta + R\vartheta \log \frac{P'}{P_0}\right) \\ & - \frac{\mathfrak{m}_1}{\mu_1}\left({}_0\varphi_1 \cdot \mu_1 + R\vartheta + R\vartheta \log \frac{P'}{P_0}\right) \\ & - \frac{\mathfrak{m}_2}{\mu_2}\left({}_0\varphi_2 \cdot \mu_2 + R\vartheta + R\vartheta \log \frac{P_2'}{P_0}\right) = 0 \quad . \end{aligned} \right.$$

Durch Subtraktion der beiden Gleichungen (36) und (37) folgt:

$$E = R\vartheta \log \left(\frac{P'}{P}\right)^{\frac{m}{\mu}} \left(\frac{P_1}{P_1'}\right)^{\frac{m_1}{\mu_1}} \left(\frac{P_2}{P_2'}\right)^{\frac{m_2}{\mu_2}} , \tag{38}$$

wodurch E durch die Gleichgewichtsdrucke bestimmt ist.

Statt durch diese können die Größen φ mittels der Gleichung (XIa) durch die Temperatur ausgedrückt werden.[1]

Für die Masseneinheit eines unter dem Drucke P stehenden Gases ist

$$\Theta = P\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \quad \text{und} \quad P \cdot v = \frac{R\vartheta}{\mu} ,$$

wo v das spezifische Volumen des Gases. Also

$$\Theta = \frac{R}{\mu} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \vartheta} = 0 .$$

Man erhält sonach aus (XIa)

$$C = -\vartheta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \vartheta^2} ,$$

wo C die spezifische Wärme bei konstantem Druck bedeutet. Hieraus folgt

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} = -C \log \vartheta + B ,$$

wo B noch vom Drucke abhängt und, da nach (V)

$$\frac{\partial \varphi}{\partial P} = -P\frac{\partial v}{\partial P} = \frac{R\vartheta}{\mu \cdot P} ,$$

so folgt

$$\frac{dB}{dP} = \frac{R}{\mu P} \quad \text{also} \quad B = \frac{R}{\mu}\log P + b$$

und

$$\varphi = -C(\vartheta \log \vartheta - \vartheta) + \frac{R\vartheta}{\mu}\log P + b\vartheta + a , \tag{39}$$

wo a und b Konstante sind. Dies in (36) eingesetzt, folgt

$$-E = R\vartheta \log \frac{P^{\frac{m}{\mu}}}{P_1^{\frac{m_1}{\mu_1}} \cdot P_2^{\frac{m_2}{\mu_2}}} + \vartheta(a'm - a_1'm_1 - a_2'm_2)$$
$$- \vartheta \log \vartheta (Cm - C_1 m_1 - C_2 m_2) + am - a_1 m_1 - a_2 m_2 .$$

Die a' und a sind Konstante. Die letzteren können übrigens durch die bei der Reaktion der gasförmigen Stoffe entwickelten Wärme ausgedrückt werden.

Bezeichnet U die Gesamtenergie der Masseneinheit eines der Gase, so ist nach (Xa)

$$U = \varphi - \vartheta\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \frac{R}{\mu}\right) ,$$

woraus unter Benutzung von (39) folgt

$$U = c\vartheta + a ,$$

[1] Vgl. M. PLANCK, Vorles. über Thermodyn. 1895. p. 205 ff.

wenn c die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen bezeichnet und $C - c = R/\mu$ berücksichtigt wird. Für die Abnahme der Gesamtenergie bei der Reaktion folgt

$$W = a_1 \mathfrak{m}_1 + a_2 \mathfrak{m}_2 - a \mathfrak{m} + \vartheta (c_1 \mathfrak{m}_1 + c_2 \mathfrak{m}_2 - c \mathfrak{m}) \quad ,$$

wobei W durch die Wärmeentwickelung der Reaktion bei konstantem Volumen gemessen wird. Man erhält so schließlich

$$E = R \vartheta \log \frac{P_1^{\frac{\mathfrak{m}_1}{\mu_1}} P_2^{\frac{\mathfrak{m}_2}{\mu_2}}}{P^{\frac{\mathfrak{m}}{\mu}}} + \vartheta \log \vartheta (C \mathfrak{m} - C_1 \mathfrak{m}_1 - C_2 \mathfrak{m}_2)$$
$$- \vartheta (A \mathfrak{m} - A_1 \mathfrak{m}_1 - A_2 \mathfrak{m}_2) + W \quad .$$

Die A sind von der Natur der Gase abhängige Konstanten.

Die elektromotorische Kraft der Gaskette hängt hiernach von dem partialen Dampfdruck desjenigen Bestandteiles des Elektrolyten ab, welcher sich bei Stromschluß bildet. Diese Dampfspannung ändert sich mit der Konzentration des Elektrolyten nur wenig, wenn der sich bildende Stoff in großer Menge vorhanden ist, — das Lösungsmittel des Elektrolyten — bildet, dagegen beträchtlich, wenn derselbe in geringer Menge — als Gelöstes — im Elektrolyten enthalten ist. So ist die elektromotorische Kraft der H_1O-Kette bei Anwendung verdünnter wässeriger Elektrolyte nur unmerklich von der Konzentration und Natur des gelösten abhängig (Umkehrbarkeit vorausgesetzt!), während die der H_1Cl-Kette sich beträchtlich mit der Konzentration der als Elektrolyten benutzten verdünnten HCl ändert.[1] Die experimentellen Untersuchungen über die Gasketten sind sehr zahlreich und sei bezüglich der älteren Arbeiten auf die ausführliche Literaturübersicht bei Bose[2] hingewiesen.

Von den zum Teil sehr schwankenden Zahlenangaben soll nur der von dem eben genannten sehr sorgfältig ermittelte Wert für die H | verd. Schwefels. | O-Kette erwähnt werden. Für die Gasdrucke $P_1 = P_2 = 760$ mm findet derselbe[3] bei 25^0 C:

$$E = 1{,}1392 \pm 0{,}0150 \text{ Volt.}$$

Dieser Wert ist von Czepinski[4] bestätigt worden, der auch Ketten untersuchte, die mit H und Gemischen aus $H + CH_4$ beschickt waren. Von E. Baur[5] wurden Elemente mit N und H unter Anwendung von Divers Flüssigkeit ($NH_4NO_3 + NH_3$) und wässerigem NH_3 beobachtet. Arbeiten von Gräfenberg[6] und Brand[7] enthalten Untersuchungen von Gasketten mit Ozon.

§ 12. Eine interessante Anwendung von mit H beladenen Platinelektroden zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Wassers hat Ostwald[8] gemacht. Verfasser möchte schließlich auf seines Wissens nach noch nicht untersuchte Kombinationen nach dem Schema


Cl | HCl | HBr | Br

hinweisen, welche Analoga zu dem Daniellschen Element darstellen würden. Unter der Voraussetzung, daß der Kettenprozeß umkehrbar nach der Formel


HCl + Br ⟶ HBr + Cl

---

[1] J. F. Smale, Ztschr. f. phys. Chem. **16**. 562. 1895. E. Müller, ibid. **40**. 158. 1902. — [2] E Bose, ibid. **34**. 730. 1900. — [3] E. Bose, ibid. **38**. 27. 1901. — [4] V. Czepinski, Ztschr. f. anorg. Chem. **30**. 1. 1902. — [5] E. Baur, ibid. **29**. 305. 1902. — [6] L Gräfenberg, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 297. 1902. — [7] A. Brand, Ann. d. Phys. **9**. 468. 1902. — [8] W. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. **11**. 521. 1893.

verläuft, wäre die elektromotorische Kraft der Kombination

$$E = \frac{R\vartheta}{2} \log \frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{P_2'}{P_1'} \cdot \left(\frac{p_2\, p_1'}{p_1\, p_2'}\right)^2 \quad ,$$

wo P_1 und P_2 die Gas-, p_1, p_2 die Partialdampfdrucke bedeuten und die Drucke P_1', P_2', p_1', p_2' aus dem Gleichgewichtszustande des Gasgemenges Br_2Cl_2HBr, HCl zu bestimmen wären.

Geschmolzene Elektrolyte.

§ 13. Die für die Gasketten gefundenen Formeln lassen eine allgemeinere Anwendung zu und können insbesondere auch auf Ketten übertagen werden, bei welchen geschmolzene Salze als Elektrolyte benutzt werden. So gelten sie ohne weiteres für ein Element, das aus einem Metall, seinem geschmolzenen Chlorid, und einer Chlorelektrode gebildet ist, wenn statt des einen Gasdruckes der Druck des gesättigten Metalldampfes eingeführt wird. Auf dieser Grundlage ist eine allgemeine Theorie der Kette von G. CHAPERON[1] und insbesondere von A. H. BUCHERER[2] entwickelt worden. Experimentell haben sich L. POINCARÉ[3], V. CZEPINSKY[4], O. H. WEBER[5], C. MAC CHEYNE GORDON[6] u. a. mit Elementen mit geschmolzenen Elektrolyten beschäftigt. CZEPINSKY untersuchte z. B. die Ketten:







Die folgenden Tabellen geben einige von ihm gefundene Zahlen.

$ZnCl_2$ Temperatur	E	$PbCl_2$ Temperatur	E	AgCl Temperatur	E
408°	1,5719	467°	1,2625	450°	0,9146
488	1,5123	559	1,1950	505	0,8916
548	1,4729	649	1,1519	570	0,8755
638	1,4020	709	1,0850	645	0,8517
718	1,2246	769	1,0255	695	0,8377
				835	0,8171

Die untersuchten Ketten erwiesen sich als sehr konstant, verschiedene Messungen stimmen bis auf 2 $^0/_0$. CZEPINSKY untersuchte ferner Ketten nach dem Schema



deren sämtliche Bestandteile in geschmolzenem Zustand benutzt wurden. Ähnliche Untersuchungen hat O. H. WEBER ausgeführt und konnte insbesondere bei einer Kette



die Dämpfe des Metalls direkt beobachten. GORDON hat aus geschmolzenen Elektrolyten Konzentrationselemente zusammengestellt, indem er KNO_3 als Lösungsmittel für $AgNO_3$ benutzte.

[1] G. CHAPERON, Beibl. **11.** 166. 1887. — [2] A. H. BUCHERER, l. c. — [3] L. POINCARÉ, Ann. Chim. Phys. (VI) **21.** 344. 1890. — [4] V. CZEPINSKY, Ztschr. f. anorg. Chem. **19.** 208. 1899. — [5] O. H. WEBER, ibid. **21.** 305. 1899. — [6] C. M. CH. GORDON, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 302. 1899.

Auf Betrachtungen, welche LORENZ[1] an diese Experimentaluntersuchungen über die Lösungstension der geschmolzenen Metalle anschließt, sei hier bloß verwiesen, da es sich im Sinne der hier gegebenen Theorie nicht um hypothetische Lösungstensionen, sondern um wohldefinierte, meßbare Dampfdrucke handelt.

Weitere Versuche mit geschmolzenen Salzen enthalten Arbeiten von SUCHY[2] und von BUSCOMI.[3]

B. Gegenschaltung zweier Elemente, deren Elektrolyte verschiedene Konzentrationen besitzen.

§ 14. Kombinationen, welche durch Gegenschaltung zweier Elemente entstehen, von denen jedes nur einen gleichmäßig konzentrierten Elektrolyten enthält, ob dessen Konzentration in beiden Zellen aber verschieden ist, sind zuerst von HELMHOLTZ untersucht worden. Für die Theorie der Lösungen besitzen diese Elemente ein größeres Interesse, weil die elektromotorische Kraft derartiger Kombination im Gegensatz zu den gewöhnlichen Konzentrationselementen (vgl. § 9) von den Überführungsverhältnissen des Elektrolyten unabhängig sind.

Da es sich um gleichmäßig konzentrierte Elektrolyte handelt, so wird nach Gleichung (13) die elektromotorische Kraft eines der gegengeschalteten Elemente

$$-E_1 = (\delta G_1 + \delta G_2)_{h_1} \quad .$$

Bezeichnet $\delta G_1 + \delta G_2 = \delta G$, so wird die elektromotorische Kraft der ganzen Kombination

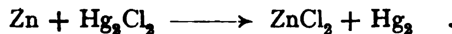
$$E = E_2 - E_1 = \delta G_{h_1} - \delta G_{h_2} \quad ,$$

wodurch die angeführten Indizes die Konzentration angedeutet wird, welche der Elektrolyt in den einzelnen Zellen besitzt. Es kann also geschrieben werden:

$$(40) \qquad E = \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh} (\delta G) \, dh \quad .$$

1. Gegenschaltung zweier Kalomelemente.

1. Bei diesen von HELMHOLTZ untersuchten Elementen wird bei Stromdurchgang in der einen Zelle ein Äquivalent $ZnCl_2$ neu gebildet, in der anderen zersetzt nach der Formel



$$Zn + Hg_2Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2 + Hg_2 \quad .$$

Die Änderungen der Massen der Metalle bezw. des Depolarisators sind in beiden Zellen gleich und vollziehen sich im entgegengesetzten Sinne, so daß

$$\delta G = \mathfrak{m} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}$$

und

$$(41) \qquad E = \mathfrak{m} \cdot \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} \right) dh$$

oder nach (24)

$$E = \mathfrak{m} \cdot r \vartheta \int_{h_1}^{h_2} \frac{1}{h} \frac{d}{dh} \log p \, dh \quad .$$

[1] R. LORENZ, Ztschr. f. anorg. Chem. **22.** 241. 1900. — [2] SUCHY, ibid. **27.** 152. 1901. — [3] BUSCOMI, Nuov. Cim. (5) **1.** 201. 1901.

HELMHOLTZ hat zur Auswertung dieser Gleichung für die Dampfspannung von $ZnCl_2$-Lösung die Interpolationsformel

$$p_0 - p = \mathfrak{A} \cdot h + \mathfrak{B} h^2$$

benutzt. Bei einer Kombination, für welche

$$h_1 = \frac{1}{0,8} \quad \text{und} \quad h_2 = \frac{1}{9,1992} \quad ,$$

beobachtete er zwischen 17,7° und 21° eine elektromotorische Kraft von 0,11648 bis 0,11428. Die Berechnung ergab je nach Art der Interpolation 0,11579 bis 0,11455. MOSER[1] nennt die Gegenschaltung kurz Konzentrationselement ohne Überführung und hat darauf hingewiesen, daß die Überführungszahl gleich sei dem Quotienten der elektromotorischen Kraft des Elements mit Überführung durch die des Elements ohne Überführung.

In der Tat folgt aus (32), (34) und (41), wenn die Überführungszahlen k und k' konstant vorausgesetzt werden

$$k = \frac{E_{II}}{E} \quad \text{und} \quad k' = \frac{E_I}{E} \quad .$$

MOSER fand bei Zinkchlorid für die Lösungen $ZnCl_2 + 100\,H_2O$ und $ZnCl_2 + 750\,H_2O$

$$E_I = 0,0365 \text{ Daniell}$$
$$E = 0,0516 \quad \text{„}$$

und hieraus die Überführungszahl 0,71 in guter Übereinstimmung mit HITTORFS Angabe.

Bei Zinksulfat für die Lösungen $ZnSO_4 + 100\,H_2O$ und $ZnSO_4 + 800\,H_2O$

$$E_I = 0,0146 \text{ Daniell}$$
$$E = 0,0227 \quad \text{„} \quad ,$$

woraus die Überführungszahl sich zu 0,64 berechnet, während HITTORF 0,636 und F. KOHLRAUSCH 0,65 angibt. Bezüglich weiterer Messungen sei auf GODLEWSKY[2] und LEHFELDT[3] verwiesen.

2. Gegenschaltung zweier Akkumulatoren.

2. Bei der Entladung des Akkumulators vermehrt sich die Wassermenge um ein Äquivalent und vermindert sich die Menge H_2SO_4 um ein Äquivalent beim Durchgang von 1 Coulomb. Es bietet also der Akkumulator ein Beispiel für den Fall, wo die Menge des Lösungsmittels und des Gelösten bei Stromdurchgang sich ändert. Bezeichnen $\mathfrak{m}_1$ und $\mathfrak{m}_2$ die elektrochemischen Äquivalente von H_2SO_4 und H_2O, so ist

$$\delta G = -\mathfrak{m}_1 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} + \mathfrak{m}_2 \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}$$

und die elektromotorische Kraft zweier gegengeschalteter Akkumulatoren, deren Schwefelsäuren die Konzentrationen h_1 und h_2 haben, wird

$$E = -\mathfrak{m}_1 \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) dh + \mathfrak{m}_2 \int_{h_2}^{h_1} \frac{d}{dh} \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial y}\right) dh$$

---

[1] J. MOSER, Wien. Ber. **92**. 652. 1885. — [2] R. A. LEHFELDT, Ztschr. f. phys. Chem. **35**. 257. 1900. — [3] GODLEWSKY, Extrait du Bulletin de l'Acad. des Sc. de Cracovie p. 146. 1902.

oder mittels (23) und (24), wenn man

$$\eta = \frac{\mathfrak{m}_1}{h}: \quad E = r\vartheta\left[\mathfrak{m}_2 \log\frac{p_2}{p_1} + \eta_2 \log p_2 - \eta_1 \log p_1 - \int_{\eta_1}^{\eta_2} \log p \cdot d\eta\right] \quad ,$$

wie Dolezalek[1] gefunden hat. Derselbe gibt die elektromotorischen Kräfte des Akkumulators, welche er für verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure beobachtet und nach der obigen Formel berechnet hat, die folgende Tabelle

Säuredichte	H_2SO_4 %	g H_2O auf das g-Molekül H_2SO_4	E (Volt) berechnet	E (Volt) beobachtet
1,496	58,37	69,88	2,27	2,29
1,415	50,78	95,16	2,18	2,18
1,279	35,82	175,58	2,05	2,05
1,140	19,07	415,80	1,93	1,94
1,028	3,91	2408,40	1,83	1,82

3. Die elektromotorische Kraft zweier gegengeschalteteter Elemente, die sich nur durch die Konzentrationen ihrer Elektrolyten h_1 und h_2 unterscheiden, ist

$$E = \mathfrak{m}\left[\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_1} - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_2}\right]$$

und kann auch nach der vom Verfasser entwickelten Formel (26) berechnet werden.[2] Sind die zwei Lösungen mit den Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 mit Hydraten koexistent, welche α_1 und α_2 g trockenes Salz, β_1, β_2 g Lösungsmittel enthalten, so findet man, wenn die beiden Hydrate benachbart sind, und P den Dampfdruck des Lösungsmittels bei ihrer Umwandlung bezeichnet

$$\frac{\varphi_1 - \beta_1\psi}{\alpha_1} - \frac{\varphi_2 - \beta_2\psi}{\alpha_2} = \left(\frac{\beta_2}{\alpha_1} - \frac{\beta_1}{\alpha_1}\right) r\vartheta \log\frac{p_0}{P} \quad .$$

und für die elektromotorische Kraft:

$$(42) \quad \frac{E}{\mathfrak{m}} = \frac{l_2}{\alpha_2} - \frac{l_2}{\alpha_1} - \vartheta\left\{\frac{l_2}{\alpha_2\vartheta_2} - \frac{l_1}{\alpha_1\vartheta_1} + \log\left(\frac{P}{p_2}\right)^{\frac{r\beta_2}{\alpha_2}} \cdot \left(\frac{p_1}{P}\right)^{\frac{r\beta_1}{\alpha_1}} \cdot \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_2}\right)^{\frac{s_2-\sigma_2}{\alpha_2}} \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta}\right)^{\frac{s_1-\sigma_1}{\alpha_1}}\right\},$$

wo p_1 und p_2 die Dampfspannungen des Lösungsmittels über den Lösungen bedeuten. Koexistieren die beiden Lösungen mit demselben Hydrat, so ist

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$$
$$\beta_1 = \beta_2 = \beta \quad .$$

Besonders einfach wird der Ausdruck, wenn die Lösungen mit wasserfreiem Salze koexistieren, da dann $\alpha_1 = 1$; $\beta = 0$ und

$$\frac{E}{\mathfrak{m}} = l_2 - l_1 - \vartheta\left\{\frac{l_2}{\vartheta_2} - \frac{l_1}{\vartheta_1} + \log\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_2}\right)^{s_2-\sigma_2}\left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta}\right)^{s_1-\sigma_1}\right\} \quad .$$

Umwandlungselement.

§ 15. Wenn eine oder beide Lösungen gesättigt und in Gegenwart eines bezw. zweier benachbarter Hydrate als Elektrolyte der oben angegebenen Kombination benutzt werden, so kann diese dazu dienen, die Temperatur zu be-

[1] F. Dolezalek, Wied. Ann. 65. 894. 1898. — [2] M. Cantor, Drudes Ann. 10. 205. 1903.

stimmen, bei welcher die Umwandlung des Hydrats stattfindet. Zu diesem Zwecke sind derartige Elemente von VAN'T HOFF angegeben worden. Früher hat COHEN[1] ähnliche benutzt und zahlreiche Bestimmungen dieser Art ausgeführt.

Sind zwei Elemente z. B. nach dem Typus des Klarks gegeneinander geschaltet und enthält der eine gesättigte Lösung des Elektrolyten in Berührung mit festem Hydrat, der andere eine nicht gesättigte Lösung und bezeichnnt τ die Umwandlungstemperatur des festen Hydrats, so hat man für die elektromotorische Kraft der Kombination

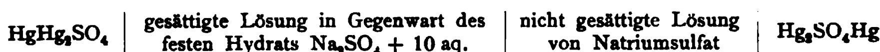
$$\text{für Temperatur } \vartheta < \tau: \quad E_1 = \mathfrak{m}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_1} - \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h}\right]$$

$$\text{„ „} \quad \vartheta > \tau: \quad E_2 = \mathfrak{m}\left[\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_2} - \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h}\right] \quad ,$$

wobei h_1 und h_2 die Konzentrationen der gesättigten Lösungen, welche mit den Hydraten 1 bezw. 2 koexistieren, und h die Konzentration der nicht gesättigten Lösung bedeuten. Da bei der Umwandlungstemperatur τ beide Hydrate mit derselben Lösung koexistieren, so ist für

$$\vartheta = \tau \begin{cases} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_1} = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{h_2} \\ E_1 - E_2 = 0 \end{cases} ,$$

d. h. die elektromotorische Kraft der Kombination bleibt bei τ stetig, und da diejenige des Elements mit der nicht gesättigten Lösung jedenfalls keine sprungweise Änderung erfährt, so folgt, daß auch die elektromotorische Kraft des mit festem Hydrat hergestellten Elements sich bei τ stetig ändert. Der Temperaturkoeffizient dagegen erfährt bei τ eine sprungweise Änderung, wie in § 4 gezeigt wurde. In ähnlicher Weise hat COHEN zur Ermittelung der Umwandlungstemperatur auch entsprechende Konzentrationselemente erster und zweiter Art untersucht. Als Beispiel seien die Bestimmungen an der Kette


$HgHg_2SO_4$ | gesättigte Lösung in Gegenwart des festen Hydrats $Na_2SO_4 + 10$ aq. | nicht gesättigte Lösung von Natriumsulfat | Hg_2SO_4Hg

angegeben, welche von COHEN und BREDIG[2] ausgeführt worden sind.

Kette I: mit 1-norm. Na_2SO_4-Lösung.

$t°$ C =	20,1	25,4	30,2	35,0	40,0	45,0	Millivolt
E =	7,2	11,2	16,8	22,2	22,5	23,1	„
	$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +1,6$			$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +0,0$			

Kette II: mit $^1/_2$-norm. Na_2SO_4-Lösung.

$t°$ C =	20,1	25,2	30,1	35,1	40,0	45,0	Millivolt
E =	14,3	18,7	24,1	28,2	28,6	28,7	„
	$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = 1,35$			$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +0,14$			

Kette III: mit $^1/_4$-norm. Na_2SO_4-Lösung.

$t°$ C =	20,1	25,1	30,0	35,0	40,1	45,0	Millivolt
E =	21,1	25,7	31,4	35,8	36,7	37,1	„
	$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = 1,4$			$\frac{\partial E}{\partial \vartheta} = +0,3$			

[1] E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 53. 1894. S. a. J. A. VAN'T HOFF, E. COHEN, G. BREDIG, Ztschr. f. phys. Chem. **16.** 453. 1895. — [2] E. COHEN und G. BREDIG, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 537. 1894.

Zwischen 30 und 35° erfährt demnach der Temperaturkoeffizient eine sprungweise Änderung.

E. COHEN und C. VAN EIJK[1] haben festgestellt, daß das gewöhnliche weiße Zinn bei + 20° in eine andere Modifikation „graues Zinn" sich umwandelt. Für ein Element, welches aus grauem und weißem Zinn mit 10 %iger Pinksalzlösung zusammengesetzt war, wurde bei der Umwandlungstemperatur von 20° die elektromotorische Kraft gleich Null beobachtet.

BERTHELOT[2] beobachtet elektromotorische Kräfte zwischen vier verschiedenen allotropen Silbermodifikationen.

Gegenschaltung zweier Elemente, die sich durch das Lösungsmittel und die Konzentration ihrer Elektrolyse unterscheiden.

§ 16. Die elektromotorischen Kräfte derartiger Kombinationen wurden zuerst von A. H. BUCHERER[3] berechnet. Bedeuten hier h_1 und h_2 wieder die Konzentrationen der beiden Lösungen, die hier indes mit verschiedenen Lösungsmitteln bereitet sein sollen, so hat man wie im vorhergehenden Paragraphen

$$\frac{E}{\mathfrak{m}} = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_1} - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{h_2} .$$

Sind für bestimmte Konzentrationen ${}_0h_1$ bezw. ${}_0h_2$ die beiden Lösungen koexistent, so besteht die Gleichung:

$$0 = \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{{}_0h_1} - \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_{{}_0h_2}$$

und mit Benutzung von Gleichung (24) erhält man

$$\frac{E}{\mathfrak{m}} = r_2\,\vartheta \int_{{}_0h_2}^{h_2} \frac{1}{h}\,\frac{d}{dh}(\log p_2)\,dh - r_1\,\vartheta \int_{{}_0h_1}^{h_1} \frac{1}{h}\,\frac{d}{dh}(\log p_1)\,dh \quad ,$$

wo p_1 und p_2 die Dampfspannungen der Lösungsmittel über den Lösungen, r_1, r_2 die Konstanten des Dampfes dieser Mittel bedeuten.

Auch hier läßt sich die Formel (26) anwenden. Wenn die „Hydrate" (kristallalkohol-, kristallbenzolhaltige Salze) mit dem trockenem Salze benachbart sind, so erhält man

$$\varphi_1 = \alpha_1\,\varphi_0 + \beta_1\,\psi_1 - \beta_1\,r_1\,\vartheta \log\left(\frac{q_1}{P_1}\right) \quad ,$$

wo φ_0 die freie Energie von 1 g des trockenen Salzes, φ_1 von 1 g des „Hydrats"; q_1 der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels (1), P_1 der Dampfdruck des Hydrats (1), p_1 der Dampfdruck des Lösungsmittels über die Lösung (1) bedeuten, und so wie in § 7 ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right)_1 = \varphi_0 + \frac{1}{\alpha_1}\left[\beta_1\,r_1\,\vartheta \log\frac{P_1}{p_1} - l_1\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta_1}\right) + (s_1 - \sigma_1\,\vartheta \log\frac{\vartheta}{\vartheta_1}\right] \quad ,$$

---

[1] E. COHEN und C. VAN EIJK, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 601. 1899. E. COHEN, ibid. p. 623. 1899. — [2] M. BERTHELOT, C. R. **132.** 732. 1901. — [3] A. H. BUCHERER, Chem. Ztschr. 4. Januar 1896. Über Priorität und Diskussion vgl.: R. LUTHER, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 529. 1896; **22.** 85. 1897; **26.** 170. 1898; A. H. BUCHERER, ibid. **20.** 328. 1896; **22.** 590. 1897.

wo durch den angefügten Index 1 angedeutet wird, daß es sich um die Lösung mit dem Mittel Eins handelt. Für die elektromotorische Kraft erhält man hieraus

$$\frac{E}{\mathfrak{m}} = \frac{l_2}{\alpha_2} - \frac{l_1}{\alpha_1} - \vartheta\left[\frac{l_2}{\alpha_2\,\vartheta_2} - \frac{l_1}{\alpha_1\,\vartheta_1} + \log\left(\frac{P_1}{p_2}\right)^{\frac{\beta_2 r_2}{\alpha_2}}\left(\frac{p_1}{P_1}\right)^{\frac{\beta_1 r_1}{\alpha_1}}\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_2}\right)^{\frac{s_2-\sigma_2}{\alpha_2}}\left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta}\right)^{\frac{s_1-\sigma_1}{\alpha_1}}\right].$$

Sind beide Lösungen mit ihren „Hydraten" gesättigt, so wird

$$\vartheta = \vartheta_1 = \vartheta_2$$

und

$$\frac{E}{\mathfrak{m}} = -\vartheta\log\left(\frac{P_2}{p_2}\right)^{\frac{\beta_2 r_2}{\alpha_2}}\cdot\left(\frac{p_1}{P_1}\right)^{\frac{\beta_1 r_1}{\alpha_1}}.$$

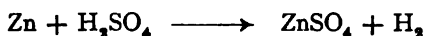
E verschwindet, wenn die beiden Lösungen mit trockenem Salze koexistieren, wo $\beta_1 = \beta_2 = 0$ wird. Mit der experimentellen Untersuchung solcher Kombinationen haben sich JONES[1], LUTHER[2], KAHLENBERG[3] u. a. beschäftigt.

KAHLENBERG hat sorgfältig getrocknete, wasserfreie Salze in vielen organischen Flüssigkeiten zur Lösung gebracht. Die Lösungen zeigten eine relativ gute Leitfähigkeit. Es wurden $^1/_{10}$-Normallösungen von $AgNO_3$ bereitet in Methyl-, Äthyl-, Allyl-, Benzylalkohol, Aceton, Acetonitril, Benzonitril, Anilin, Methyl-, Dimethylanilin, o-Toluidin, Xylidin, Propyl-, Butyl-, Monobenzyl-, Amylamin, Pyridin, Chinolin, Piperidin, Äthylcyanacetat.

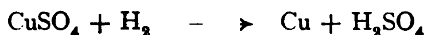
Andere Metallnitrate wurden durch zwei bis drei Wochen oder auch monatelanges Behandeln der Silberlösung mit dem überschüssigen Metall hergestellt. Zn, Mg, Cd, Tl, Pb, Cu verdrängten das Ag vollständig aus der Pyridinlösung, Hg nur teilweise, während Fe, Ni, Co, Al, An, Pt keine merkliche Veränderung hervorbrachten. Ähnlich verhielt sich die Anilinlösung. Bezüglich weiterer Einzelheiten und gefundenen Zahlen, sowie der sehr wichtigen Beobachtung, daß die Dampfspannungen bezw. Gefrierpunkte dieser gut leitenden Lösungen im Widerspruch mit den später zu besprechenden Annahmen der elektrolytischen Dissoziationstheorie (vgl. III. Teil) keine Anzeichen von Dissoziation erkennen lassen, muß auf das Original verwiesen werden.

Elektromotorische Kraft und Arbeitsfähigkeit des Kettenprozesses.

§ 17. 1. Die Änderungen der freien Energie bei irgend einem isothermen Vorgang gibt die größte Arbeit, welche dieser Vorgang leisten kann, an und kann daher passend als Arbeitsfähigkeit des Prozesses bezeichnet werden. Sieht man von Volumsänderungen ab, so bildet die elektromotorische Kraft einer umkehrbaren Kette ein Maß für die Arbeitsfähigkeit des Kettenprozesses. Kann durch irgend einen Vorgang die Arbeitsfähigkeit dieses Prozesses bestimmt werden, so ist es damit auch die elektromotorische Kraft. Eine völlig genaue Nachahmung des Kettenprozesses dürfte indes wegen der eigentümlichen räumlichen Verteilung des Vorganges in der Kette kaum realisierbar sein. Sehr angenähert aber haben TAMMAN und NERNST[4] den im Daniell stattfindenden Prozeß ersetzt durch die zwei folgenden:



$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$



$$CuSO_4 + H_2 \longrightarrow Cu + H_2SO_4$$

[1] H. C. JONES, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 346. 1894. — [2] R. LUTHER, ibid. **19.** 529. 1896. — [3] L. KAHLENBERG, Journ. of phys. Chem. **3.** 379. 1899. — [4] G. TAMMAN und W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **9.** 1. 1892.

und die Arbeitsfähigkeiten dieser Teilprozesse einzeln bestimmt, indem sie den H-Druck, unter welchem das System Me, H_2SO_4, $MeSO_4$ sich im Gleichgewicht befindet, bei welchem also keine weitere H-Entwickelung stattfindet, bestimmten. Diese Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke stößt auf experimentelle Schwierigkeiten und es ist zweifelhaft, ob bei den Versuchen der Gleichgewichtszustand erreicht worden ist. Beobachtet wurden z. B. bei der Entwickelung von H aus Zn und H_2SO_4 als Endzustände die Konzentration

0,13 H_2SO_4	+ 1,3 $ZnSO_4$	(g-Äquivalent/Liter)	der	Druck	18	Atmosphären
0,11 „	+ 1,2 „	„	„	„	23,5	„
0,29 „	+ 1,7 „	„	„	„	25,6	„
0,20 „	+ 0,36 „	„	„	„	57,0	„
0,35 „	+ 1,15 „	„	„	„	29	„
0,34 „	+ 1,16 „	„	„	„	40,2	„

2. VAN'T HOFF[1] hat durch Übertragung der einfachen Gasgesetze auf verdünnte Lösungen eine Beziehung zwischen der elektromotorischen Kraft und der Gleichgewichtskonstanten des Kettenprozesses abgeleitet. Sieht man von den Volumsänderungen ab, so ist nach (5)

$$-E = \sum_\nu g_\nu \frac{\partial F}{\partial z_\nu} .$$

Die $\partial F/\partial z$ sind, soweit sie sich auf Änderungen von Phasen konstanter Zusammensetzung beziehen (Metalle, Depolarisatoren), nur von der Temperatur abhängig. Macht man nun die Annahme, daß, so wie bei Gasen $\partial F/\partial z_\nu$, soweit es sich auf Lösungen bezieht, nur von der Konzentration h_ν des Bestandteiles z_ν abhängt, und werden durch einen angefügten Index 0 die Konzentrationen der Stoffe bezeichnet, bei welchen das System bezüglich des Kettenprozesses im Gleichgewicht ist, so muß als Bedingung des Gleichgewichtes die Gleichung bestehen:

$$0 = \sum_\nu g_\nu \left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu}\right)_{{}_0h_\nu}$$

oder

$$-E = \sum_\nu g_\nu \cdot \int_{{}_0h_\nu}^{h_\nu} \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial F}{\partial z_\nu}\right) dh .$$

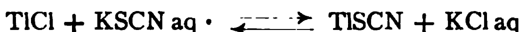
Die auf die Phasen konstanter Zusammensetzungen bezüglichen Änderungen fallen, als von der Konzentration unabhängig, aus, und für die Änderungen des Salzgehaltes (x) der in der Kette enthaltenen Lösungen erhält man unter Benutzung von Gleichung (30)

$$\frac{d}{dh}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) = j\,\frac{\mu_0}{\mu} \cdot \frac{1}{h} .$$

Setzt man $R = r \cdot \mu_0$ und $g_\nu/\mu_\nu = m_\nu$, so erhält man

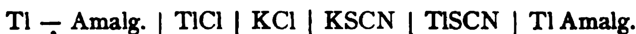
$$E = R\vartheta \cdot \log \left(\frac{{}_0h_1}{h_1}\right)^{j_1 m_1} \cdot \left(\frac{{}_0h_2}{h_2}\right)^{j_2 m_2} \dots$$

Die Gleichung ist von KNÜPFFER[2] auf die Reaktion



TlCl + KSCN aq ⇄ TlSCN + KCl aq

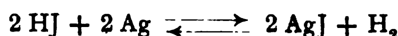
angewendet und die elektromotorische Kraft der entsprechenden Kette



Tl – Amalg. | TlCl | KCl | KSCN | TlSCN | Tl Amalg.

[1] J. A. VAN'T HOFF, Archiv. néerl. **20**. 293. 1886. — [2] C. KNÜPFFER, Ztschr. f. phys. Chem. **26**. 254. 1898.

in Übereinstimmung mit der aus den beobachteten Gleichgewichtskonzentrationen berechneten gefunden worden. In ähnlicher Weise hat DANNEEL[1] die Reaktion



$$2\,HJ + 2\,Ag \rightleftarrows 2\,AgJ + H_2$$

untersucht. PETERS[2] hat von demselben Gesichtspunkte aus die sog. Oxydations- und Reduktionsketten behandelt. Diese Ketten sind Kombinationen bei denen gleiche und unveränderliche Elektroden (Kohle, Platin) je in ein Oxydations- und Reduktionsmittel tauchen und ihre elektromotorische Kraft früher von BANCROFT[3] u. a. gemessen worden. Von SCHAUM[4] und OCHS[5] sind ähnliche Arbeiten zu erwähnen. TOWER[6] und SMITH[7] haben Elektroden mit leitenden Superoxyden näher untersucht, während LUTHER[8] eine Beziehung zwischen dem elektromotorischen Verhalten verschiedener Oxydationsstufen eines Metalls aufgestellt hat.

Einfluß des Aggregat-, Druck-, Spannungs- und Magnetisierungszustands der Elektroden auf die elektromotorische Kraft von Elementen.

§ 18. 1. Beim Schmelzpunkt des Elektrodenmetalls (und bei anderen Temperaturen mittels Überschmelzung) können Elemente mit einer festen und einer flüssigen Elektrode hergestellt werden. Aus Gleichung (1) folgt, daß die elektromotorischen Kräfte solcher Kombinationen Null sind. Würde etwa bei Durchgang der Elektrizitätsmenge δe die Masse des flüssigen Metalls vermindert, die des festen vermehrt, so wäre $\delta F = (f - f')\mathfrak{m}\,\delta e$ und wenn alle Teile des Elements sich unter demselben Drucke befinden, ist $(f - f') = -Pu$, wo f und f' die freie Energie von einem Gramm des festen bezw. flüssigen Metalls, $\mathfrak{m}$ dessen elektrochemisches Äquivalent und u die Volumänderung beim Schmelzen von einem Gramm bedeuten. Da $\delta V = \mathfrak{m}\,u\,\delta e$, so nach Gleichung (1)

$$-E = (f - f')\mathfrak{m} + Pu\mathfrak{m} = 0 \quad .$$

Versuche von REGNAULT[9] ergaben eine meßbare elektromotorische Kraft zwischen flüssigen und festen Gallium, aber RAOULT[10] und LASH MILLER[11] konnten keine merklichen Kräfte dieser Art beobachten.

Genau so wie im § 4 die Umwandlungswärme, wird hier die Schmelzwärme ϱ einer Elektrode pro elektrochemisches Äquivalent bestimmt durch

$$\varrho = -\tau\left[\frac{\partial E}{\partial \vartheta} - \frac{\partial E'}{\partial \vartheta}\right]_{\vartheta=\tau} \quad ,$$

wenn τ die Schmelztemperatur, E und E' die elektromotorischen Kräfte einer galvanischen Kombination mit dieser Elektrode ober- und unterhalb von τ bezeichnen.[12]

2. Befindet sich in einem Elektrolyten eine der Elektroden unter dem Drucke P', die andere unter dem Drucke P, bezeichnen V' und V entsprechend die Volumina der Elektroden und wird von der Volumänderung der Elektrolyten abgesehen, so ist nach Gleichung (1) die elektromotorische Kraft gegeben durch

$$-E\,\delta e = \delta F + P\,\delta V + P'\,\delta V' \quad .$$

Sind f und f' die freien Energien der Elektroden pro Gramm, so wäre

$$f' = f + \frac{\varkappa v}{2}(P'^2 - P^2) \quad ,$$

---

[1] H. DANNEEL, Ztschr. f. phys. Chem. **33.** 415. 1900. — [2] R. PETERS, ibid. **26.** 193. 1898. — [3] W. D. BANCROFT, ibid. **10.** 387. 1892. — [4] SCHAUM, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 316; **7.** 483. 1902. — [5] OCHS, Inaug.-Diss. Göttingen 1895. — [6] O. F. TOWER, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 17. 1895; **21.** 90. 1896. — [7] W. A. SMITH, ibid. **21.** 93. 1896. — [8] R. LUTHER, ibid. **35.** 488. 1900; **36.** 385. 1901. — [9] V. REGNAULT, C. R. **86.** 1457. 1878. — [10] F. RAOULT, C. R. **68.** 643. 1869. — [11] LASH MILLER, Ztschr. f. phys. Chem. **10.** 459. 1892. — [12] W. OSTWALD, Lehrbuch II. 868. 1893.

wenn $\varkappa$ den Kompressionskoeffizient, v das spezifische Volumen des Elektrodenmaterials bedeuten. Findet bei Stromdurchgang Auflösung unter dem Drucke P', Abscheidung unter P statt, so wird $\delta V = \mathfrak{m} v \delta e$ $\delta V' = -\mathfrak{m} v \delta e$ und wird wegen der Kleinheit von $\varkappa$, $f = f'$ gesetzt, so erhält man

$$E = (P' - P) \mathfrak{m} v \quad .$$

Die Theorie dieser und der durch Zentrifugalkraft hervorgerufenen Potentialdifferenzen hat DES COUDRES[1] gegeben und dieselben auch experimentell untersucht. Weitere Beobachtungen sind von ROLLA R. RAMSAY[2] gemacht worden. HURMUZESCU[3] hat den Einfluß von Spannungen (Torsionen) drahtförmiger Elektroden untersucht.

3. In analoger Weise erhält man den Einfluß der Magnetisierung der Elektroden auf die elektromotorische Kraft.

Es ist die freie Energie der magnetisierten Elektrode pro Gramm

$$f' = f - \frac{\mu M^2}{2} v \quad ,$$

wenn f die der nicht magnetisierten, M die Feldstärke, μ die Permeabilität bedeuten. Sieht man von der Magnetisierung des Elektrolyten ab, so erhält man als Potentialdifferenz zwischen den magnetisierten eines nicht magnetisierten Elektroden

$$-E = (f' - f) \mathfrak{m}$$

oder

$$E = \frac{\mu M^2}{2} v \mathfrak{m} \quad ,$$

wie DUHEM abgeleitet hat. Experimentelles und Angaben über die ältere Literatur finden sich bei BUCHERER.[4] Später hat R. PAILLOT[5] Messungen dieser Art mit sehr starken Feldern ausgeführt und auch die Abhängigkeit des Magnetisierungseffekts von der Temperatur untersucht.

III. Kinetische Theorie.

§ 19. Diese Theorie gründet sich auf die Vorstellungen vom Zustande gelöster Elektrolyten, wie sie von VAN'T HOFF und ARRHENIUS entwickelt worden sind. Nach diesen Vorstellungen ist in einer elektrolytischen Lösung das Salz zum Teil in seine Ionen zerfallen. Der osmotische Druck der Lösung setzt sich zusammen aus den jedem der Bestandteile entsprechenden Partialdrucken und die Größe dieser Partialdrucke ist in derselben Weise bestimmt, wie der Partialdruck eines Gases in einem Gasgemenge. Befinden sich also in der Volumeinheit n_1 Grammmoleküle (Ionen oder unzersetzte Moleküle), so beträgt der diesen entsprechende Partialdruck $p_1 = n_1 R \vartheta$, wo R die Gaskonstante, ϑ die absolute Temperatur. Bei endlicher Verdünnung ist nur ein bestimmter Bruchteil α des Salzes in Ionen zerfallen. Mit wachsender Verdünnung nimmt der Zerfall zu und bei unendlicher Verdünnung ist er vollständig: $\alpha_\infty = 1$. α heißt der Aktivitätskoeffizient. Die Bewegung eines Ions wird ähnlich wie bei Gasen nur durch den Partialdruck der gleichartigen Ionen beeinflußt. Die Geschwindigkeit der Ionenbewegung ist den wirkenden Kräften proportional; die Geschwindigkeit, welche ein Ion unter dem Einfluß der Kraft Eins annimmt, heißt seine

[1] TH. DES COUDRES, WIED. Ann. **46**. 292. 1892; **49**. 284. 1893; **57**. 232. 1896. — [2] ROLLA R. RAMSAY, Phys. rev. **13**. 1. 1901. — [3] D. HURMUZESCU, Beibl. **27**. 375. 1903. — [4] A. H. BUCHERER, WIED. Ann. **58**. 564. 1896. — [5] R. PAILLOT, C. R. **131**. 1194. 1900; ibid. **132**. 1318. 1901.

Beweglichkeit. Jedes Ion ist ferner Träger einer bestimmten elektrischen Menge und zwar entspricht jeder Valenz eines Ions dieselbe Ladung. Für 1 g eines einwertigen Ions beträgt diese $\varepsilon = 96500$ Coulombs. Die elektrolytische Leitung findet nur durch die Bewegung der an den Ionen haftenden Ladungen statt. Nach ARRHENIUS ist die molekulare Leitfähigkeit Λ dem Aktivitätskoeffizienten proportional, woraus folgt

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \alpha \quad ,$$

wenn Λ_∞ den Grenzwert bedeutet, welchem sich die molekulare Leitfähigkeit mit unendlich wachsender Verdünnung nähert. Von diesen Vorstellungen ausgehend hat NERNST[1] die elektrische Erregung durch Elektrolyte in folgender Weise erklärt. Grenzt ein Elektrolyt, z. B. HCl, an Wasser, so diffundiert das + H-Ion rascher in dieses als das langsam wandernde — Cl-Ion. Das Wasser wird dadurch positiv, die HCl negativ geladen. Die so entstehende elektrische Gegenkraft, welche beschleunigend auf die — Cl-Ionen, verzögernd auf die + H-Ionen wirkt, wird so lange wachsen, bis beide in gleicher Zahl durch die Fläche diffundieren. Den Metallen wird, ähnlich wie anderen Stoffen, ein bestimmtes Lösungsbestreben zugeschrieben mit der Besonderung, daß sie nur in Form von Kationen in Lösung zu gehen vermögen. Bei neutralen Stoffen wird dieses Lösungsbestreben — Lösungstension — durch den osmotischen Druck der gesättigten Lösung kompensiert, bei den Metallen aber sind die gelösten Kationen Träger positiver elektrischer Quanten, durch deren Austritt das Metall sich negativ ladet. Es entstehen so elektrische Gegenkräfte, welche so lange wachsen, bis sie die „elektrolytische Lösungstension" kompensieren. Da die Ionenladungen sehr bedeutend sind, so genügt dazu schon die Lösung äußerst geringer, kaum meßbarer Mengen.

Die Arbeit, welche zur Abscheidung einer bestimmten Menge Ionen am Metall nötig ist, wird gleichgesetzt der, welche geleistet werden muß, um diese Menge in eine Lösung, deren osmotischer Druck der elektrolytischen Lösungstension gleich ist, einzuführen.

§ 20. 1. Die Potentialdifferenz an zwei Stellen einer ungleichmäßig konzentrierten Lösung eines binären Elektrolyten wird nun von NERNST in folgender Weise gefunden. Bezeichnet n die für beide Ionenarten gleiche Anzahl von Grammionen pro Volumeneinheit, so sind die für beide gleichen Partialdrucke

$$p = R n \vartheta \quad .$$

Die Konzentration der Lösung soll sich bloß in der Richtung x ändern, so daß n und p nur von x abhängen. Bezeichnet φ das elektrische Potential in der Lösung, so wirkt in der Richtung x eine Kraft:

Auf ein Grammkation
$$\begin{cases} -\dfrac{1}{n}\dfrac{\partial p}{\partial x} & \text{vom osmotischen Druck hervorgebracht und} \\ -\varepsilon\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} & \text{elektrische Kraft} \quad ; \end{cases}$$

entsprechend:

Auf ein Grammanion
$$\begin{cases} -\dfrac{1}{n}\dfrac{\partial p}{\partial x} & \text{und} \\ +\varepsilon\dfrac{\partial \varphi}{\partial x} & . \end{cases}$$

[1] W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. 2. 613. 1888.

Bezeichnen u und u' die Beweglichkeiten des Kations und des Anions, so gehen durch die Flächeneinheit senkrecht zu x pro Zeiteinheit

$$z_k = n u \left[-\frac{1}{n} \frac{\partial p}{\partial x} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] \text{ Kationen}$$

und

$$z_a = n u' \left[-\frac{1}{n} \frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right] \text{ Anionen.}$$

Soll die Lösung elektrisch neutral bleiben, so muß $z_k = z_a$ bleiben, woraus folgt

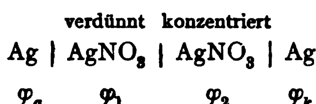
(43) $$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{R\vartheta}{\varepsilon} \cdot \frac{u' - u}{u' + u} \log \frac{p_1}{p_2} \quad ,$$

wobei φ_1 und φ_2 die Werte des Potentials an den Stellen der Lösung angeben, wo die osmotischen Partialdrucke der Ionen p_1 und p_2 betragen.

2. Die Potentialdifferenz bei Konzentrationsketten wird bestimmt[1] als Summe von drei Einzeldifferenzen

$$(\varphi_a - \varphi_1) + (\varphi_1 - \varphi_2) + (\varphi_2 - \varphi_k) = \varphi_a - \varphi_k \quad ,$$

wo φ_a und φ_k das Potential an den Elektroden bezeichnen. Bei den Konzentrationsketten erster Art nach dem Schema



geht an der Anode 1 g Kation in Lösung und wird an der Kathode ausgeschieden. Bezeichnet P die elektrolytische Lösungstension des Metalls, so hat man

$$\varepsilon(\varphi_a - \varphi_1) = R\vartheta \log \frac{p_1}{P}$$

$$\varepsilon(\varphi_1 - \varphi_2) = R\vartheta \frac{u' - u}{u' + u} \log \frac{p_1}{p_2}$$

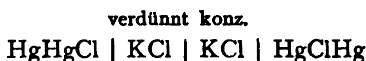
$$\varepsilon(\varphi_2 - \varphi_k) = R\vartheta \log \frac{P}{p_2}$$

$$\varphi_a - \varphi_k = \frac{R\vartheta}{\varepsilon} \left(1 + \frac{u' - u}{u' + u}\right) \log \frac{p_1}{p_2}$$

oder

(44) $$E = (\varphi_k - \varphi_a) = -\frac{R\vartheta}{\varepsilon} \frac{2u'}{u + u'} \log \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Bei den Konzentrationsketten zweiter Art nach dem Schema

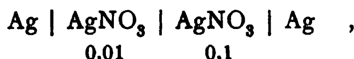


schreibt Nernst der mit schwer löslichem Salze bedeckten Elektrode eine „elektronegative Lösungstension" zu und dieser entsprechend geht an der Kathode 1 g Anion in Lösung und wird an der Anode ausgeschieden. Man erhält für binäre Elektrolyte

(45) $$E = \frac{R\vartheta}{\varepsilon} \cdot \frac{2u}{u + u'} \log \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

[1] W. Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. 129. 1889.

NERNST hat verschiedene Messungen an Konzentrationselementen ausgeführt, zunächst an einem erster Art:



$$\mathrm{Ag} \mid \underset{0{,}01}{\mathrm{AgNO_3}} \mid \underset{0{,}1}{\mathrm{AgNO_3}} \mid \mathrm{Ag} \quad ,$$

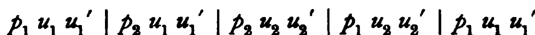
gefunden: 0,055 Volt. Er berechnete für diese Kette 0,0608 Volt, wenn für das Verhältnis der partialen Ionendrucke das der Salzkonzentrationen gesetzt wurde, und 0,0572, wenn nach ARRHENIUS die Ionenkonzentrationen (Partialdrucke der Ionen) den Leitfähigkeiten proportional angenommen wurden. Für eine Anzahl Ketten zweiter Art, bei welchen Hg mit entsprechendem Hg-Salz bedeckt als Elektrode diente, gibt NERNST folgende Tabelle.

I Elektrolyt	II μ_1	III μ_2	IV E beob.	V E ber. korr.	VI E ber. unkorr.
HCl	0,105	0,0180	0,0710	0,0717	0,0736
HCl	0,1	0,01	0,0926	0,0939	0,0962
BrH	0,126	0,0132	0,0932	0,0917	0,0940
KCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0542	0,0565
NaCl . . .	0,125	0,0125	0,0402	0,0408	0,0429
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0336	0,0355
NH_4Cl . . .	0,1	0,01	0,0546	0,0531	0,0554
NaBr . . .	0,125	0,0125	0,0417	0,0404	0,0425
[$NaO_2C_2H_3$.	0,125	0,0125	0,066]	0,0604	0,0636
NaOH . . .	0,235	0,030	0,0178	0,0183	0,0188
[NH_4OH . .	0,305	0,032	0,024]	0,0188	0,0293
[KOH . . .	1,01	0,01	0,0348]	0,0298	0,0307

μ gibt die Konzentration der Lösung in Grammäquivalenten pro Liter, „E ber. korr." die Zahlen, welche erhalten, wenn die Ionenkonzentrationen den Leitfähigkeiten, „E ber. unkorr.", wenn sie den Salzkonzentrationen proportional gesetzt werden.

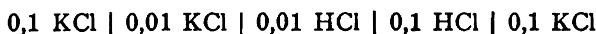
Bei Behandlung der Flüssigkeitsketten, wie solche früher von NOBILI, FECHNER, WILD und WORM-MÜLLER untersucht worden sind, macht NERNST Gebrauch von dem Superpositionsprinzip, welches er zuerst aufgestellt und dessen exaktere Begründung für vollständig dissoziierte Elektrolyte später PLANCK gegeben hat (vgl. den folgenden Paragraphen). Hiernach zeigen zwei Lösungen beliebiger Elektrolyte, welche sich nur dadurch unterscheiden, daß das eine an allen Stellen die a-fachen Konzentrationen des anderen Systems besitzt, an korrespondierenden Stellen gleiche Potentialdifferenzen.

Bei Ketten nach dem Schema



$$p_1 u_1 u_1' \mid p_2 u_1 u_1' \mid p_2 u_2 u_2' \mid p_1 u_2 u_2' \mid p_1 u_1 u_1'$$

wie z. B.



$$0{,}1\ \mathrm{KCl} \mid 0{,}01\ \mathrm{KCl} \mid 0{,}01\ \mathrm{HCl} \mid 0{,}1\ \mathrm{HCl} \mid 0{,}1\ \mathrm{KCl}$$

tilgen sich die nach dem Superpositionsprinzip einander gleichen und entgegengesetzt gerichteten Potentialsprünge



$$p_2 u_1 u_1' \mid p_2 u_2 u_2' \qquad\qquad p_1 u_2 u_2' \mid p_1 u_1 u_1'$$

und es bleiben wirksam nur



$$p_1 u_1 u_1' \mid p_2 u_1 u_1' \quad \text{und} \quad p_2 u_2 u_2' \mid p_1 u_2 u_2' \quad ,$$

welche sich nach Gleichung (43) berechnen zu

$$E = \frac{R\vartheta}{\varepsilon}\left(\frac{u_1 - u_1'}{u_1 + u_1'} - \frac{u_2 - u_2'}{u_2 + u_2'}\right) \log \frac{p_1}{p_2} \quad . \tag{46}$$

Das Ergebnis einiger Messungen von Kombinationen nach dem obigen Schema, bei welchen als Elektroden mit HgCl überschichtetes Hg in Chloriden benutzt wurden, sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Konzentration der Elektrolyte war $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-normal.

I	II	III	IV
Elektrolyte	E (Volt) beobachtet	$\frac{u_1 - u_1'}{u_1 + u_1'} - \frac{u_2 - u_2'}{u_2 + u_2'}$	$\frac{EK}{\frac{u_1 - u_1'}{u_1 + u_1'} - \frac{u_2 - u_2'}{u_2 + u_2'}}$
KCl, NaCl . .	+ 0,0111	+ 0,237	0,0469
KCl, LiCl . .	+ 0,0183	+ 0,366	0,0500
KCl, NH_4Cl . .	+ 0,0004	+ 0,019	0,0211
NH_4Cl, NaCl .	+ 0,0098	+ 0,218	0,0450
KCl, HCl . . .	− 0,0357	− 0,688	0,0519
KCl, HNO_3 . .	− 0,0378	− 0,719	0,0526
KCl, $HO_3SC_9H_{11}$	− 0,0469	− 0,902	0,0520

Die Zahlen der letzten Kolumne sollten der Theorie gemäß konstant sein. Die großen Abweichungen bei NH_4Cl | KCl und NH_4Cl | NaCl werden den Unsicherheiten, mit welchen die Werte der Beweglichkeiten behaftet sind, zugeschrieben. Auch die übrigen Kombinationen zeigen gegen die nach Gleichung (46) berechneten Werte ziemlich bedeutende Abweichungen, wenn für das Verhältnis p_1/p_2 das der Salzkonzentrationen eingesetzt wird. Bessere Übereinstimmung wird erzielt, wenn für dies Verhältnis das der Leitfähigkeiten substituiert wird. Doch verbleiben auch dann noch zwischen Beobachtung und Rechnung Unterschiede bis zu 13 %.

Ostwald[1] betrachtet den Kettenprozeß auch bei den Konzentrationselementen zweiter Art als eine Auflösung bezw. Ausfällung von Metallionen.

Die Potentialdifferenz an der Grenzfläche Hg | HgCl wird ausgedrückt durch

$$\varphi = \frac{R\vartheta}{\varepsilon} \log \frac{P}{p} \quad ,$$

wo P den elektrolytischen Lösungsdruck, p deu osmotischen Druck des Kations in der HgCl-Lösung bedeutet. Wegen des Gleichgewichts zwischen Ionen und unzersetzten Molekülen muß in Gegenwart des festen Salzes das Produkt der Ionenkonzentrationen konstant bleiben. Befindet sich nun das schwer lösliche Salz im Wasser, so sind Hg- und Cl-Ionen in gleicher Zahl vorhanden, und ist p_0 ihr osmotischer Druck in der reinen Lösung, so ist $p_0^2 = k$ eine von der Ionenkonzentration unabhängige Konstante. Befindet sich dagegen das Salz in der Lösung eines Elektrolyten mit demselben Anion (z. B. KCl) und sei p_1 der konstante Druck des letzteren, so muß die Zahl der Hg-Ionen kleiner als im ersten Falle sein, weil die der Cl-Ionen größer ist und das Produkt beider unverändert bleiben soll. Ist p' der Druck der Hg-Ionen in der KCl-haltigen Lösung, so soll

$$p'(p_1 + p') = k$$

oder

$$p' = \tfrac{1}{2}(\sqrt{4k + p_1} - p_1)$$

werden und

$$\varphi = \frac{R\vartheta}{\varepsilon} \log \frac{P}{p'} \quad .$$

[1] W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. II. Aufl. p. 878 ff. 1893.

Nur wenn p' gegen p_1 zu vernachlässigen, also der Depolarisator sehr schwer löslich ist und gesetzt wird

$$P_1 = \frac{k}{P} \quad ,$$

erhält man wie NERNST

$$\varphi = - \frac{R\vartheta}{\varepsilon} \log \frac{P_1}{p_1} \quad .$$

Von diesen Gesichtspunkten aus hat GOODWIN[1] die Konzentrationselemente eingehend untersucht.

Auf ähnliche Änderungen der Ionenkonzentrationen führt OSTWALD (a. a. O.) die „abnormen" elektromotorischen Kräfte zurück, welche z. B. bei den Ketten mit Ag in CyK beobachtet werden. Nur äußerst geringe Mengen des in der Lösung befindlichen Metalls sind als Kationen vorhanden, indem der größte Teil desselben komplexe Verbindungen eingeht. So bildet sich, wenn Ag in CyK taucht, das Salz $KAgCy_2$, dessen Ionen K und $AgCy_2$ sind und nur ein kleiner Teil der letzteren spaltet sich weiter in Cy- und Ag-Ionen, und nur die letzteren üben den osmotischen Gegendruck aus. Der Potentialunterschied zweier Elektroden desselben Metalls, von denen die eine in die Lösung eines derartigen komplexen, die andere in die eines gewöhnlichen Salzes taucht, muß hiernach um so größer werden, je geringer die Konzentration der Kationen in der ersteren ist. OSTWALD hat seine Schlüsse durch einige Messungen an Ketten nach dem Schema



Ag	$AgNO_3$	komplexes Ag-Salz	Ag

bestätigt. Weitere Versuche ähnlicher Art hat BEHREND[2] ausgeführt und die Beobachtung derartiger Ketten zu analytischen Zwecken (elektrometrische Analyse) benutzen wollen. Ferner sind hier Arbeiten von BRANDENBURG[3] und MORGAN[4] zu erwähnen.

§ 21. PLANCK hat die von NERNST begründete Theorie wesentlich vervollständigt und weitergeführt.

Bei seinen Untersuchungen wird eine so weit gehende Verdünnung vorausgesetzt, daß die Dissoziation als vollständig betrachtet werden darf.

Zunächst[5] wird eine beliebig viele binäre Elektrolyte (also lauter einwertige Ionen) enthaltende Lösung untersucht.

Seien $n, n_1, n_2 \ldots$ die Zahl der in der Volumeinheit enthaltenen Gramme Kationen, $u, u_1, u_2 \ldots$ deren Beweglichkeiten, und bezeichne $n, n_1' \ldots$ bezw. $u', u_1' \ldots$ dieselben Größen für die Anionen, so findet man wieder die in der Richtung x durch ein auf diese normales Flächenelement ds in der Zeit dt durchgehende

(47a) Zahl der Kationen

$$-u\left(R\vartheta\frac{\partial n}{\partial x} + \varepsilon n \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) d\sigma\, dt$$

und die der Anionen:

$$-u'\left(R\vartheta\frac{\partial n'}{\partial x} - \varepsilon n' \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) d\sigma\, dt \quad .$$

[1] H. M. GOODWIN, Ztschr. f. phys. Chem. **13**. 577. 1894. — [2] R. BEHREND, ibid. **11**. 466. 1893. — [3] H. BRANDENBURG, ibid. **11**. 552. 1893. — [4] J. L. R. MORGAN, ibid. **17**. 513. 1895. — [5] WIED. Ann. **39**. 161. 1890.

Die durch sie durch die Fläche 1 pro Zeiteinheit getragene Elektrizitätsmenge wird

$$-u\varepsilon\left[R\vartheta\frac{\partial n}{\partial x}+n\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right]+u'\varepsilon\left[R\vartheta\frac{\partial u'}{\partial x}-\varepsilon n'\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right] \quad .$$

Die Summe dieser Ausdrücke für alle Ionenarten gibt die Stromdichte in dieser Richtung I_x.

Setzt man

$$U = un + u_1 n_1 + u_2 n_2$$
$$U' = u'n' + u_1'n_1' + u_2'n_2' \quad ,$$

so wird

$$I_x = -\varepsilon R\vartheta\frac{\partial}{\partial x}(U-U') - \varepsilon^2\frac{\partial\varphi}{\partial x}\cdot(U+U') \quad .$$

Im stromlosen Zustand $I_x = 0$ besteht sonach eine elektromotorische Kraft

(47 b) $$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -\frac{R\vartheta}{\varepsilon}\,\frac{\frac{\partial}{\partial x}(U-U')}{U+U'} \quad .$$

Der Vergleich mit dem Ohmschen Gesetz zeigt weiter, daß die spezifische Leitfähigkeit der Lösung

$$= \varepsilon^2\cdot(U+U') \quad .$$

Um die zeitlichen Veränderungen zu untersuchen, werden die Kontinuitätsgleichungen für jede Ionenart aufgestellt. Aus den Ausdrücken (47a) und den entsprechend für die zwei anderen Richtungen y und z ergeben sich diese zu

$$\frac{\partial n}{\partial t} = u\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(R\vartheta\frac{\partial n}{\partial x}+\varepsilon n\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(R\vartheta\frac{\partial n}{\partial y}+\varepsilon n\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(R\vartheta\frac{\partial n}{\partial z}+\varepsilon n\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right\}$$

und

$$\frac{\partial n'}{\partial t} = u'\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left(R\vartheta\frac{\partial n'}{\partial x}-\varepsilon n'\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(R\vartheta\frac{\partial n'}{\partial y}-\varepsilon n'\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(R\vartheta\frac{\partial n'}{\partial z}-\varepsilon n'\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right\},$$

oder

(47 c) $$\begin{cases}\dfrac{\partial n}{\partial t} = R\vartheta\Delta(nu)+u\varepsilon\left[\dfrac{\partial}{\partial x}\left(n\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\dfrac{\partial}{\partial y}\left(n\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}\right)+\dfrac{\partial}{\partial z}\left(n\dfrac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right] & \text{für alle Kationen}\\ \text{und} & \\ \dfrac{\partial n'}{\partial t} = R\vartheta\Delta(n'u')-u'\varepsilon\left[\dfrac{\partial}{\partial x}\left(n'\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}\right)+\dfrac{\partial}{\partial y}\left(n'\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}\right)+\dfrac{\partial}{\partial z}\left(n'\dfrac{\partial\varphi}{\partial z}\right)\right] & \text{für alle Anionen.}\end{cases}$$

Diese Gleichungen bestimmen im Verein mit den Grenzbedingungen den ganzen Verlauf der Bewegung. wenn φ bekannt ist.

Zur Bestimmung des letzteren dient die Poissonsche Gleichung, welche, wenn K die Dielektrizitätskonstante, φ und die Raumdichte der Elektrizität ϱ im elektromagnetischen Maße ausgedrückt werden, heißt:

$$K\Delta\varphi = -4\pi c^2\varrho \qquad [c = 10^{10}] \quad .$$

Wegen der Größe von c^2 folgt sehr angenähert

(47 c') $$\varrho = 0 \quad , \quad \text{also} \quad n + n_1 + n_2 + \ldots = n' + n_1' + n_2' + \ldots$$

Es ergibt sich ferner

$$-\frac{K}{4\pi c^2}\frac{\partial}{\partial t}\Delta\varphi = \varepsilon\frac{\partial}{\partial t}(n + n_1 + n_2 - n' - n_1' - n_2' \ldots)$$

oder unter Benutzung von (47c)

$$(47\,\mathrm{d})\quad \begin{cases} -\dfrac{K}{4\pi c^2}\dfrac{\partial}{\partial t}\Delta\varphi = R\vartheta\varepsilon\Delta(U-U') \\ +\varepsilon^2\left\{\dfrac{\partial}{\partial x}\left[(U+U')\dfrac{\partial\varphi}{\partial x}\right]+\dfrac{\partial}{\partial y}\left[(U+U')\dfrac{\partial\varphi}{\partial y}\right]+\dfrac{\partial}{\partial z}\left[(U+U')\dfrac{\partial\varphi}{\partial z}\right]\right\} \end{cases} .$$

Wegen der außerordentlichen Größe von c^2 wird bei einem beliebigen Anfangszustand $\Delta\varphi$ und also auch φ sich ungemein rasch ändern. Der auch von NERNST geschilderte Ladungsvorgang wird sich in so kurzer Zeit abspielen, daß während seiner Dauer keine merklichen Konzentrationsänderungen vor sich gehen. Nach Ablauf dieses Ladungsvorganges, sobald φ nur noch langsam mit der Zeit sich ändert, wird die linke Seite wesentlich Null und für alle spätere Zeiten ist φ bestimmt durch

$$(47\,\mathrm{d}')\quad 0 = R\vartheta\Delta(U-U')+\varepsilon\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[(U+U')\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[(U+U')\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right]+\frac{\partial}{\partial y}\left[(U+U')\frac{\partial\varphi}{\partial z}\right]\right\}.$$

Ähnlich wie bei der Gleichung $\Delta\varphi = 0$ (DIRICHLETsches Prinzip), läßt sich zeigen, daß durch (47d′) φ bis auf eine additive Konstante bestimmt ist, wenn die U, V und die von außen in die Lösung tretenden Ströme I gegeben sind. Es folgt daraus, daß durch die Gleichungen (47c) und (47d′) der ganze Bewegungszustand (nach Verlauf der Ladungszeit) bestimmt ist, wenn zu einer Zeit $t = 0$ alle Konzentrationen und für alle Zeiten die Stromdichten durch die Oberfläche angegeben werden. Da nun diese Gleichungen dadurch nicht geändert werden, wenn allen Konzentrationen der $r$fache Wert beigelegt wird, so wird dadurch das schon von NERNST ausgesprochene „Superpositionsprinzip" exakt begründet. Dieses lautet: unterscheiden sich zwei Lösungen aus beliebigen Elektrolyten (welche den hier gemachten Bedingungen entsprechen) nur dadurch, daß in der einen überall die $r$fachen Konzentrationen wie in der anderen herrscht, so zeigen beide an korrespondierenden Punkten gleiche Potentialdifferenzen.

Gleichung (47b), durch welche die Potentialdifferenz bestimmt wird, gibt für den Fall eines Elektrolyt, wo sie sofort zu integrieren ist, den von NERNST gefundenen Ausdruck für vollständig ionisierte Elektrolyte ($\alpha_1 = \alpha_2 = 1$). Allgemein aber läßt sich (47b) nicht integrieren, wohl aber, wenn der Zustand der Lösung stationär ist, wenn also alle $\partial n/\partial t = 0$.

In der Grenzschicht zwischen zwei verschieden zusammengesetzten Elektrolyten setzt PLANCK[1] einen solchen Zustand voraus.

Mit Beschränkung auf eine Koordinate werden dann die Gleichungen (47c) zu

$$0 = R\vartheta\frac{\partial^2 n u}{\partial x^2}+u\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}\left(n\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)$$

und

$$0 = R\vartheta\frac{\partial^2 n' u'}{\partial x^2}-u'\varepsilon\frac{\partial}{\partial x}\left(n'\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) .$$

Gültig für die Grenzschichten von $x = 0$ bis $x = \delta$ oder durch Integration für jedes Kation

$$A = R\vartheta\frac{\partial n}{\partial x}+\varepsilon n\frac{\partial\varphi}{\partial x}$$

und für jedes Anion

$$A' = R\vartheta\frac{\partial n'}{\partial x}-\varepsilon n'\frac{\partial\varphi}{\partial x} ,$$

wo A und A' Konstante ist.

[1] M. PLANCK, WIED. Ann. 40. 561. 1890.

Setzt man

$$A + A_1 + A_2 \ldots = \mathfrak{A} \qquad n + n_1 + n_2 + \ldots = n' + n_1' + n_2' + \ldots = c$$
$$A' + A_1' + A_1' \ldots = \mathfrak{A}' \quad ,$$

so erhält man

(47e) $$\mathfrak{A} + \mathfrak{A}' = 2 R \vartheta \frac{\partial c}{\partial x} \quad ,$$

(47f) $$\mathfrak{A} - \mathfrak{A}' = 2 \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad .$$

Das Integral von (47e) ist

$$c = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{\delta} x \quad ,$$

wenn c_1 und c_2 die Gesamtkonzentrationen am Anfang ($x = 0$) und Ende ($x = \delta$) der Übergangschicht bedeuten (also die Konzentrationen der zum Kontakt gebrachten Lösungen) und

$$\frac{\mathfrak{A} + \mathfrak{A}'}{\varepsilon R \vartheta} = \frac{c_2 - c_1}{\delta} \quad .$$

Die Voraussetzung eines stationären Zustands verlangt einen linearen Abfall der Gesamtkonzentration. Mit dem so gefundenen Werte von c kann nun (47f) integriert werden und ergibt

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{(\mathfrak{A} - \mathfrak{A}')\,\delta}{2\,\varepsilon (c_2 - c_1)} \log \frac{c_2}{c_1}$$

oder wenn gesetzt wird

$$\xi = \left(\frac{c_2}{c_1}\right)^{\frac{(\mathfrak{A} - \mathfrak{A}')\,\delta}{2 (c_2 - c_1) R}}$$

(47g) $$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log \xi \quad .$$

Für die Größe ξ ergibt die weitere Rechnung die Gleichung

(47h) $$\frac{\xi U_2 - U_1}{U_2' - \xi U_1'} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \xi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \xi} \; \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} \quad .$$

Wo U_1, U_2 die Werte von U und entsprechend U_1' und U_2' die von U' für $x = 0$ und $x = \delta$, also für die zum Kontakt gebrachten Flüssigkeitsschichten bedeuten. Durch (47g) und (47h) ist dann die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen beliebiger binärer Elektrolyte bestimmt. Die Auflösung von (47h) ist allgemein nicht möglich, einfach ist sie bei gleicher Gesamtkonzentration der Lösungen, also $c_2 = c_1$, wo

$$\xi = \frac{U_2' + U_1}{U_2 + U_1'} \quad .$$

Für nicht binäre Elektrolyte, also für Lösungen mehrwertiger Ionen, hat Planck[1] später, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, eine Differentialgleichung für die Potentialdifferenz abgeleitet.

---

[1] M. Planck, Wied. Ann. **44**. 385. 1891.

Man erhält dieselbe auch einfach in derselben Weise wie (47b). Es seien

$\mathfrak{a}\, \mathfrak{a}_1 \ldots$ die Valenzen der Kationen ,

$\mathfrak{a}'\mathfrak{a}_1' \ldots$ die Valenzen der Anionen .

Da auf ein Ion mit $\mathfrak{a}$-Valenzen die $\mathfrak{a}$ fache elektrische Kraft ausgeübt war, so erhält man für die pro Zeit- und Flächeneinheit durchgehende Zahl der Kationen

$$-n\,u\left(\frac{R\vartheta}{n}\,\frac{\partial n}{\partial x}+\mathfrak{a}\,\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)$$

und die der Anionen

$$-n'u'\left(\frac{R\vartheta}{n'}\,\frac{\partial n'}{\partial x}-\mathfrak{a}'\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)\quad,$$

und für die Elektrizitätsmenge, welche durch sie getragen wird

$$-\mathfrak{a}\;\varepsilon u\left(R\vartheta\frac{\partial n}{\partial x}+\mathfrak{a}\,\varepsilon n\,\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)$$

und

$$+\mathfrak{a}'\varepsilon u'\left(R\vartheta\frac{\partial n'}{\partial x}-\mathfrak{a}\,\varepsilon n'\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)\quad.$$

Setzt man

$$n\;\mathfrak{a}\;u+n_1\,\mathfrak{a}_1\,u_1\ldots=X\qquad u\;n\;\mathfrak{a}^2+n_1\,\mathfrak{a}_1^{2}\,u_1\ldots=Y$$

$$n'\mathfrak{a}'u'+n_1'\mathfrak{a}_1'u_1'\ldots=X'\qquad u'n'\mathfrak{a}'^2+n_1'\mathfrak{a}_1'^2u_1'\ldots=Y'\quad,$$

so erhält man für die Stromdichte

$$I=-\varepsilon R\vartheta\frac{\partial}{\partial x}(X-X')-\varepsilon^2(Y+Y')\frac{\partial\varphi}{\partial x}\quad.$$

Im stromlosen Zustand

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x}=-\frac{R\vartheta}{\varepsilon}\,\frac{\frac{\partial}{\partial x}(X-X')}{Y+Y'}\quad. \tag{47i}$$

§ 22. Die Formeln von NERNST und PLANCK sind von NEGBAUR[1] geprüft worden. Abgesehen von groben Widersprüchen mit den theoretischen Formeln, welche, wie NERNST[2] gezeigt hat, auf Versuchsfehlern beruhen, findet sich zwischen diesen und den Beobachtungen annähernde Übereinstimmung, doch zeigen sich bei größeren Konzentrationsverhältnissen Abweichungen bis zu 20 %.

Für einen speziellen Fall hat LOVÉN[3] ein Integral der Gleichung (47i) angegeben. Für die Potentialdifferenz zweier isosmotischer Lösungen, welche dasselbe einwertige Anion mit der Beweglichkeit u' und zweiwertige Kationen mit den Beweglichkeiten u_1 und u_2 enthalten, findet derselbe

$$\varphi_2-\varphi_1=\frac{R\vartheta}{\varepsilon}\cdot\frac{3u_1-2u_2+u'}{4u_2-3u_1+u'}\log\frac{4(u_2+u')}{3(u_1+u')}\quad.$$

Er hat seine Formel durch Messungen an Flüssigkeitsketten geprüft. In der folgenden Tabelle sind die Potentialdifferenzen φ zwischen HCl von der Konzentration c_1 mit den Salzlösungen von der Konzentration c_2 in Grammmolekül pro Liter wiedergegeben.

[1] W. NEGBAUR, WIED. Ann. **44**. 737. 1891. — [2] W. NERNST, ibid. **45**. 360. 1892. — [3] J. H. LOVÉN, Ztschr. f. phys. Chem. **20**. 593. 1896.

	c_1	c_2	φ berechnet	φ gefunden	t^0 C
$BaCl_2$ . .	0,1	0,0667	0,0282	0,0357	17
$BaCl_2$ . .	0,01	0,00667	0,0282	0,0286	17
$CaCl_2$ . .	0,1	0,0667	0,0288	0,0368	18
$CaCl_2$ . .	0,01	0,00667	0,0288	0,0309	18
$CaCl_2$ . .	0,01	0,00667	0,0287	0,0272	17
$MgCl_2$ . .	0,01	0,00667	0,0292	0,0310	17
$MgCl_2$ . .	0,01	0,00667	0,0292	0,0314	17
$ZnCl_2$ . .	0,005	0,00333	0,0295	0,0306	14

Mit einem anderen Spezialfall, der Potentialdifferenz zweier Lösungen, welche einen Elektrolyten in verschiedener Konzentration enthalten, und welchen gleiche Mengen eines zweiten zugesetzt werden, der mit dem ersten ein Ion gemeinsam hat, beschäftigen sich Arbeiten von ABEGG und BOSE[1] und SACKUR.[2]

§ 23. In sehr sorgfältiger Weise hat H. JAHN[3] die elektromotorischen Kräfte von Konzentrationselementen zweiter Art bestimmt. Bei seinen Versuchen benutzte er Silberelektroden, die elektrolytisch mit Silber überzogen, dann chloriert, reduziert und schließlich wieder chloriert wurden und, so präpariert, sich sehr gleichartig und konstant erwiesen. Als Elektrolyte wurden Lösungen von KCl, NaCl, HCl benutzt, deren Überführungszahlen, durch besondere Versuche bestimmt, sich in dem benützten Konzentrationsgebiet als merklich konstant erwiesen. Die mitgeteilten Zahlen für die elektromotorischen Kräfte zeigen kaum größere Abweichungen als 0,4 % vom Mittel. In der folgenden Tabelle ist das Ergebnis dieser Messungen mitgeteilt.

Konz. Lösung Mol. pro Liter	Elektromotorische Kraft berechnet	gefunden
KCl: verd. Lösung 0,0033467 Mol. pro Liter		
0,033473	0,05578 Volt	0,05403 Volt
0,016693	0,03907 „	0,03806 „
0,011186	0,02937 „	0,02856 „
0,00[illegible]3496	0,02225 „	0,02175 „
0,0066959	0,01693 „	0,01643 „
KCl: verd. Lösung 0,0016697 Mol. pro Liter		
0,03349	0,07291 Volt	0,07028 Volt
0,01669	0,05616 „	0,05424 „
0,01114	0,04637 „	0,04497 „
0,008329	0,03932 „	0,03844 „
0,006700	0,03402 „	0,03330 „
0,005569	0,02950 „	0,02895 „

Konz. Lösung Mol. pro Liter	Elektromotorische Kraft berechnet	gefunden
HCl: verd. Lösung 0,0033293 Mol. pro Liter		
0,033298	0,09411 Volt	0,09162 Volt
0,016647	0,06588 „	0,06428 „
0,011125	0,04943 „	0,04817 „
0,0083083	0,03749 „	0,03659 „
0,0066608	0,02844 „	0,02778 „
HCl: verd. Lösung 0,0016653 Mol. pro Liter		
0,03342	0,12272 Volt	0,11955 Volt
0,01665	0,09485 „	0,09235 „
0,01113	0,07791 „	0,07664 „
0,008315	0,06598 „	0,06487 „
0,006686	0,05706 „	0,05614 „
0,005561	0,04951 „	0,04884 „

Konz. Lösung Mol. pro Liter	Elektromotorische Kraft berechnet	gefunden
NaCl: verd. Lösung 0,0016738 Mol. pro Liter		
0,03344	0,05775 Volt	0,05614 Volt
0,01673	0,04457 „	0,04360 „
0,01117	0,03681 „	0,03608 „
0,008364	0,03124 „	0,03073 „
0,006686	0,002692 „	0,02652 „

[1] R. ABEGG u. E. BOSE, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 545. 1899. — [2] O. SACKUR, ibid. **38.** 129. 1901; **39.** 364. 1902. — [3] H. JAHN, ibid. **33.** 545. 1900.

Als „berechnet" sind dabei die Zahlen angegeben, welche aus der NERNSTschen Formel folgen, wenn die Ionenkonzentrationen den Leitfähigkeiten proportional gesetzt werden. Der Mangel an Übereinstimmung dieser mit den beobachteten Werten veranlaßt JAHN, die Beweglichkeiten der Ionen als mit der Konzentration sehr veränderlich anzunehmen, was zur Folge hätte, daß die Leitfähigkeit nicht mehr als Maß für die Ionenkonzentration dienen könnte. Indem er die NERNSTsche Formel für exakt richtig hält, gelangt er zu dem von ihm selbst als „merkwürdig" bezeichneten Resultat, daß die Kaliumionen in konzentrierteren Lösungen beweglicher sein sollen, als in verdünnteren. Hiergegen hat ARRHENIUS[1] geltend gemacht, daß die Formel von NERNST gar nicht korrekt sei und eine andere Formel abgeleitet, die früher auch von LEHFELDT[2] angegeben worden ist. Man erhält diese Formel aus der HELMHOLTZschen Gleichung (35):

$$E_{II} = \mathfrak{m} \cdot r \vartheta \int_{h_1}^{h_2} \frac{k}{h} \frac{d}{dh} (\log p)\, dh \quad ,$$

wenn man für den Dampfdruck benutzt

$$\log \frac{p_0}{p} = i h \frac{\mu_0}{\mu} \quad . \tag{48}$$

wo μ_0 und μ die Molekulargewichte des Lösungsmittels und des gelösten Salzes bezeichnen. Solange man nun i bloß als eine unbekannte Funktion der Konzentration betrachtet, ist Gleichung (48) selbstverständlich ganz zulässig, lediglich eine Definitionsgleichung für i. Für binäre Elektrolyte, wo $\mathfrak{m} = \mu$, und konstante Überführungszahl k vorausgesetzt, erhält man, da $R = r \mu_0$ ist:

$$E = R \cdot \vartheta \cdot k \left[i_1 - i_2 + \int_{h_2}^{h_1} i \frac{d}{dh} (\log h)\, dh \right]$$

im wesentlichen die von ARRHENIUS angegebene Formel. Die Werte von i sollen aus Beobachtungen von Gefrierpunkten gewonnen, die Quadratur mechanisch ausgeführt werden. Da die Dampfdrucke mit den Gefrierpunkten in einer hypothesenfrei begründeten Beziehung stehen (vgl. § 7c), so ist dies Verfahren ganz einwandfrei, die Formel von ARRHENIUS reduziert sich aber auch auf eine bloße Umschreibung der HELMHOLTZschen. Dagegen ist der Einwand, welchen ARRHENIUS gegen die Formel von NERNST erhebt, wohl begründet, da diese Formel mit der exakten HELMHOLTZschen nur unter Voraussetzungen übereinstimmt, welche sich als unzulässig erwiesen haben. Über diesen Gegenstand hat eine weitläufige Diskussion stattgefunden[3], auf deren Einzelheiten hier nicht eingegangen werden kann, deren wesentlicher Inhalt aber im folgenden Paragraphen zusammengefaßt werden soll.

§ 24. Die Formel von NERNST hat zunächst überhaupt keinen kontrollierbaren Inhalt. Sie drückt die elektromotorischen Kräfte durch „osmotische Partialdrucke der Ionen" oder den diesen proportional gesetzten „Ionenkonzentrationen" aus, Größen, die sich jeder direkten Messung entziehen. Der physikalische Inhalt der Formel hängt von den Beziehungen ab, welche zwischen diesen Fiktionen und meßbaren Größen angenommen werden. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat nun zwei solche voneinander unabhängige Beziehungen aufgestellt.

[1] Sv. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **36.** 28. 1901. — [2] R. A. LEHFELDT, ibid. **35.** 257. 1900. — [3] H. JAHN, ibid. **35.** 1. 1900; **36.** 453. 1901; **37.** 490. 1901; **38.** 125. 1901. Sv. ARRHENIUS, ibid. **37.** 315. 1901. W. NERNST, ibid. **36.** 596. 1901; **38.** 487. 1901. H. J. S. SAND, ibid. **36.** 499. 1901. M. PLANCK, ibid. **41.** 212. 1902.

a) Die erste folgt aus der Eigenschaft der freien Ionen, Träger bestimmter Elektrizitätsquanten zu sein, durch deren Konvektion die elektrolytische Leitung zustande kommt, und führt unter der Annahme, daß die Beweglichkeit der Ionen von der Konzentration unabhängig ist, zu der von ARRHENIUS angegebenen Beziehung, wonach die Leitfähigkeiten den Ionenkonzentrationen proportional sind.

b) Die zweite Annahme der Dissoziationstheorie geht dahin, daß die Ionen und die unzersetzten Moleküle den einfachen Gasgesetzen gehorchen. Diese Annahme findet ihren Ausdruck in der Formel

$$(49) \qquad \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{N}} = R\vartheta \log \mathfrak{N} + \text{const.} \quad ,$$

wenn $\mathfrak{F}$ die freie Energie einer Lösung, welche in der Volumeneinheit $\mathfrak{N}$-Partikel, Ionen oder Moleküle, enthält und const. eine von der Konzentration unabhängige Temperaturfunktion bedeutet. Als Bedingung des Gleichgewichts zwischen Ionen und Moleküle folgt für einen binären Elektrolyten, wenn n die Anzahl der ersteren, n' die der letzteren angibt:

$$(50) \qquad 2\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n'} = 0 \quad .$$

Als Bedingung des Gleichgewichts der Lösung mit ihrem gesättigten Dampfe, der bloß das Lösungsmittel enthalten soll, folgt die VAN'T HOFFsche Dampfdruckformel.

Wird der Gehalt der Lösung um das Molekulargewicht μ des Gelösten vermehrt und bezeichnet α den dissoziierten Bruchteil desselben, so erfährt die freie Energie der Lösung einen Zuwachs $\mu\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}$, wenn die Lösung x Gramm des Gelösten enthält. Dieser Zuwachs vermehrt die Zahl der Ionen um 2α, die der unzersetzten Moleküle um $(1-\alpha)$ und es ist daher

$$\mu\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} = 2\alpha\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n} + (1-\alpha)\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n'} \quad ;$$

oder mit Berücksichtigung von Gleichung (50)

$$\mu\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n'} = 2\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial n}$$

und nach Gleichung (49)

$$(51) \qquad \frac{d}{dh}\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial x}\right) = \frac{R\vartheta}{\mu}\cdot\frac{d}{dh}(\log n') = 2\frac{R\vartheta}{\mu}\frac{d}{dh}(\log n) \quad ,$$

wobei h wie in § 6 das Verhältnis der Massen des Gelösten und des Lösenden bedeutet. Mit den hier benutzten Bezeichnungen wird:

$$h = \frac{(n+n')\mu}{s} \quad ,$$

wenn s das spezifische Gewicht des Lösungsmittels bedeutet. Nach Gleichung (24) § 7 folgt dann:

$$-\frac{1}{\mu_0}\frac{d}{dh}(\log p) = \frac{n+n'}{s}\frac{d}{dh}(\log n') \quad .$$

Es ist nun $s/\mu_0 = N$ der Anzahl der lösenden Moleküle und man erhält

$$(52) \qquad \log\frac{p}{p_0} = -\frac{2n+n'}{N} \quad ,$$

die VAN'T HOFFsche Dampfdruckformel für binäre Elektrolyte.

Es muß zunächst bemerkt werden, daß die Annahmen a und b sich nicht miteinander verträglich erwiesen haben. Das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz (vgl. Artikel „Leitfähigkeit"), welches einen gemeinsamen Ausdruck beider Annahmen darstellt, hat nur für schwachleitende Elektrolyte mit den Beobachtungen Übereinstimmung gezeigt, ist aber selbst bei sehr verdünnten Lösungen von guten Leitern nicht bestätigt worden.

Noch bedeutendere Widersprüche zwischen a und b ergeben die Beobachtungen von KAHLENBERG[1], welcher gut leitende Lösungen auffand, aus deren Dampfdruck (Gefrierpunkt) keine merkliche Dissoziation sich ergeben würde (siehe § 16 Schluß).

Was nun das Verhältnis der NERNSTschen Formel zu den Annahmen a und b betrifft, so hat zwar NERNST selbst die Annahme a bei seinen oben mitgeteilten Messungen benützt und unter dieser Annahme seine „korrigierten" Werte berechnet, die genaueren Messungen von JAHN haben aber gezeigt, daß keine genügende Übereinstimmung zwischen den so berechneten und beobachteten Werten besteht. Es ergibt sich hieraus: entweder ist die Leitfähigkeit ein Maß für die Ionenkonzentration, dann stimmt die Formel von NERNST nicht mit den Beobachtungen überein oder die Leitfähigkeit kann nicht als ein solches Maß angesehen werden, dann ist die Formel von NERNST überhaupt unkontrollierbar.

Was die zweite Annahme b der Ionentheorie betrifft, so stimmt zwar die Formel von NERNST mit dieser Annahme insofern überein, als der aus jener sich ergebende Wert für d/dh, $(\partial \mathfrak{F}/\partial x)$ (Gleichung 51), in dem thermodynamisch bestimmten Ausdruck für E [Gleichung (32)] eingesetzt, die Formel von NERNST [Gleichung (44)] ergibt, wie sogleich ersichtlich ist, wenn letztere geschrieben wird:

$$E = \frac{R\vartheta}{\varepsilon} \cdot \frac{2u'}{u+u'} \cdot \int_{h_1}^{h_2} \frac{d}{dh}(\log n)\, dh$$

und man berücksichtigt, daß die Überführungszahl des Anions $k' = u'/u + u'$ und $\varepsilon\mathfrak{m} = \mu$ ist.

Aber die Versuche haben ergeben, daß die Annahme b) nicht zulässig ist, indem die aus dieser Annahme mit Notwendigkeit folgende Formel für den Dampfdruck der Lösungen [Gleichung (52)] bezw. die dieser entsprechende Formel für die Gefrierpunkte durch die Erfahrung nicht bestätigt wird. Dies zeigt z. B. die in folgender von JAHN[2] nach Beobachtungen von LOOMIS und HAUSRATH angegebenen Tabelle, in welcher für verdünnte NaCl-Lösungen von der Konzentration $n + n'$ aus Gefrierpunkten die entsprechenden Werte $n^2/n' = A$ berechnet sind.

$n + n'$	$\frac{n^2}{n'} = A$	$n + n'$	$\frac{n^2}{n'} = A$
0,006945	0,253	0,03	0,313
0,001223	0,217	0,04	0,363
0,01855	0,249	0,05	0,421
0,02498	0,282	0,06	0,500
0,02	0,289	0,07	0,517

Selbst bei diesen sehr verdünnten Lösungen (die konzentrierteste ist zirka 0,4 %) kann von einer Constanz von n^2/n' nicht die Rede sein. Die Annahme b erweist sich als unzulässig, indem ihre Folgerungen mit der Erfahrung in Widerspruch treten. Aus der Übereinstimmung der NERNSTschen Formel[3] mit der

[1] L. KAHLENBERG, Journ. of phys. Chem. **5**. 339. 1901. — [2] H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. **37**. 493. 1901. — [3] Vgl. W. NERNST, ibid. **38**. 496. 1901.

richtigen von HELMHOLTZ kann, da sie durch die Annahme (*b*) erzielt wird, hiernach nicht auf die Richtigkeit der ersteren geschlossen werden. Andererseits darf aber auch nicht mit JAHN die Gültigkeit der Annahme (*b*) als notwendig für die der NERNSTschen Formel gefordert werden, weil die Herleitung derselben die Gasgesetze nur für die Ionen, nicht aber für die unzersetzten Moleküle voraussetzt, während die Annahme (*b*) diese für alle Partikeln als gültig annimmt. Wenn nun auch diese Annahme als der Erfahrung nicht entsprechend unzulässig erscheint, so folgt daraus noch nicht dasselbe für die NERNSTsche Formel. Aber mit jener Annahme verschwindet eine Möglichkeit die fiktiven Größen dieser Formel auf meßbare zurückzuführen, die NERNSTsche Formel wird nicht unrichtig aber inhaltslos, eine bloße Definitionsgleichung des „osmotischen Partialdruckes der Ionen".

§ 25. Das Unzureichende der Annahme *b* hat zuerst JAHN[1] veranläßt, die Formel, welche PLANCK für die Entropie verdünnter Lösungen aufgestellt hat, zu erweitern, indem er zu den Gliedern, welche die Molekülzahl linear enthalten, solche mit der zweiten Potenz hinzufügte. Bezüglich der Begründung des PLANCKschen Ansatzes und der JAHNschen Zusätze sei auf die Bemerkung des Verfassers verwiesen.[2] Ein näheres Eingehen auf die JAHNsche Rechnung scheint überflüssig, da dieser selbst angibt, daß seine Formeln eine exakte Prüfung gar nicht zulassen. Daß die gewonnenen Formeln mit ihren zahlreichen Konstanten die Beobachtungen in einem engen Gebiet angenähert darstellen, ist selbstverständlich.

NERNST[3] setzt für den Partialdampfdruck π_1 einer über einer drei Molekülarten enthaltenden Lösung

$$\pi_1 = A_1 c_1 e^{\alpha_1 c_1 + \alpha_{12} c_2 + \alpha_{13} c_3} \quad ,$$

wo die c die Konzentrationen, die α konstante Koeffizienten bedeuten. Natürlich kann man die bekannten Rechnungen mit einem derartigen Ansatz ausführen und erhält wieder Formeln mit genügend vielen Koeffizienten. Bei der vollständigen Willkür des Ansatzes kommt aber den Resultaten derartiger Rechnungen kaum ein anderer Wert zu, als empirischen Formeln. Zusammenfassend kann man sagen: thermodynamisch lassen sich exakte Beziehungen zwischen den elektromotorischen Kräften von Konzentrationselementen und den Dampfdrucken (Gefrier- und Siedepunkten) Löslichkeiten und Lösungswärmen ableiten. Es ist aber bisher nicht gelungen, den Zusammenhang dieser Eigenschaften mit den Konzentrationen der Lösungen zu ermitteln. Die Annahme *b* der Dissoziationstheorie würde gestatten, diesen Zusammenhang anzugeben, es hat sich aber die Unzulässigkeit dieser Annahme erfahrungsmäßig ergeben.

---

[1] H. JAHN, Ztschr. f. phys. Chem. **37.** 490. 1901; **41.** 257. 1902. — [2] M. CANTOR, Ann. d. Phys. **10.** 205. 1903. — [3] W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 487. 1901.

Berührungselektrizität.

Von P. DUDEN.

Unter Berührungselektrizität[1] versteht man Elektrizität, welche im Gegensatz zur Reibungselektrizität bei der bloßen Berührung verschiedenartiger Körper auftritt. Die Erfahrung zeigt, daß ganz allgemein bei der Berührung heterogener Körper eine elektrische Erregung stattfindet. Man hat sie zunächst beobachtet bei dem Kontakt verschiedener Metalle, ferner bei dem Kontakt von Metallen mit Lösungen und Gasen und bei dem Kontakt verschiedener Lösungen. (Näheres siehe den Artikel „Galvanische Elemente" in diesem Handbuch.) Während aber diese Grundtatsache sich bei geeigneter Versuchsanordnung direkt aus der Beobachtung ergibt, läßt sich die Frage, ob die Berührung auch als die wirkliche Ursache des Phänomens anzusehen ist, nicht ohne weiteres entscheiden. Die Diskussion hierüber hat seit den Anfängen des Galvanismus die Wissenschaft so lebhaft beschäftigt, wie wenige andere Fragen auf elektrochemischem Gebiet, ohne bis in die neueste Zeit völlig zu verstummen. In der Kontakttheorie und der sogenannten chemischen Theorie stellen sich die beiden verschiedenen Ansichten über die Elektrizitätserregung bei galvanischen Prozessen dar und man kann zwei Phasen in der Entwickelung dieser Ideen unterscheiden, innerhalb deren sich die Fragestellung und die Beantwortung des Problems sehr beträchtlich verschoben hat.

Die ältere Periode knüpft unmittelbar an die VOLTAschen Fundamentalentdeckungen an. Indem VOLTA die Elektrizitätserregung an die Berührungsstelle der beiden Metalle verlegte und in dem Kontakt an sich die Ursache der elektrischen Erscheinungen sah, wurde er der Begründer der Kontakttheorie. In dem Bestreben, den bekanntlich unter medizinischen und vitalistischen Auspizien ins Leben getretenen Galvanismus auf rein physikalischen Boden zu verpflanzen, ging VOLTA so weit, die chemischen Vorgänge, welche sich in der VOLTAschen Säule abspielen, als nebensächliche Begleiterscheinungen der Elektrizitätserzeugung anzusehen. Dem feuchten Leiter, den er in der Säule anbrachte, schrieb er lediglich die Rolle zu, die Elektrizität von einem Metallpaare auf das nächste fortzuleiten und so die Wirkungen entsprechend zu verstärken. Es entging VOLTA und den zahlreichen Vertretern der Kontakttheorie nach ihm, daß letztere in kausaler Beziehung nicht zu genügen vermag, indem sie durch die Annahme einer fortdauernden Erzeugung von Elektrizität durch eine einmalige Berührung ein Perpetuum mobile einschließt. Bis fast zur Mitte des vorigen Jahrhunderts nahmen einzelne hervorragende Anhänger der Kontakttheorie an dieser Verletzung des Energieprinzips keinen Anstoß. So schrieb z. B. PFAFF[2] noch im

[1] Vgl. auch die Artikel „Galvanische Elemente" und „Theorie der galvanischen Elemente" in diesem Handbuche. — [2] C. H. PFAFF, Parallele der chemischen Theorie und der VOLTAschen Kontakttheorie der galvanischen Kette. Kiel 1845.

Jahre 1845 von der elektromotorischen Kraft als von einer „wahren" Naturkraft, die zu ihrer Tätigkeit keine anderen Ursachen erfordere, die ihr vorangehen.

Gegenüber einer solchen Auffassung mußte die Betrachtung der chemischen Vorgänge, die sich in jeder galvanischen Kombination abspielen, den Schluß nahelegen, daß letztere nicht nur räumlich und zeitlich, sondern auch ursächlich verknüpft seien mit der Erzeugung des elektrischen Stromes. Nicht an die Berührungsstelle zwischen den beiden Metallen, sondern an die Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt verlegte die chemische Theorie, deren Begründer J. W. Ritter wurde, den Ort der elektrischen Erregung. Sie leugnete, wie dies insbesondere A. de la Rive in seinen zahlreichen kritischen Abhandlungen ausführte, jede Elektrizitätserzeugung in einem chemisch indifferenten System, und nahm z. B. zur Erklärung der Voltaschen Fundamentalversuche mit dem Kondensator eine Beteiligung der auf den Metalloberflächen kondensierten Gas- und Feuchtigkeitsspuren an. Der Umstand aber, daß es bis zur Aufstellung des Faradayschen Gesetzes an jedem zahlenmäßigen Zusammenhang zwischen chemischer und elektrischer Energie fehlte, läßt es begreiflich erscheinen, daß die chemische Theorie des Galvanismus sich in formaler Beziehung zunächst im Nachteil befand gegenüber der Kontakttheorie, die von jedem ursächlichen Zusammenhang der elektromotorischen Kraft mit anderen Kräften von vornherein absah. Dazu kommt eine gewisse Unklarheit über die Frage: welche chemischen Reaktionen sind elektromotorisch wirksam und welche erfolgen ohne elektrische Erscheinungen? Die zunächst wohl stillschweigend gemachte Annahme, daß aus allen chemischen Vorgängen elektrische Energie zu gewinnen sei, konnte durch die Gegner in vielen Fällen als unzutreffend nachgewiesen werden und erst allmählich brachten die Fortschritte auf chemischem Gebiet hier eine Klärung. So wies insbesondere Faraday in seinen „Experimentaluntersuchungen über Elektrizität" entschieden darauf hin, daß nur „chemische Aktion Elektrizität entwickelt und kein Strom erzeugt wird, wo keine chemische Aktion ist" und betonte in den im Jahre 1839 erschienenen Abhandlungen[1] — zwei Jahre vor der Formulierung des Energiegesetzes —, daß die Kontakttheorie, wie sie damals von ihren Anhängern verstanden wurde, an der Verletzung des allgemeinen Naturprinzips von Ursache und Wirkung scheitere.

Die ausdrückliche Anwendung des letzteren, das inzwischen in dem Gesetz von der Erhaltung der Energie seinen Ausdruck gefunden hatte, auf die galvanischen Erscheinungen geschah im Jahre 1847 durch H. v. Helmholtz.[2] Indem Helmholtz darlegte, daß beliebige Kombinationen von Leitern erster Klasse niemals elektrische Ströme, sondern nur elektrische Spannungen hervorbringen können, verlegte er völlig den Schwerpunkt jenes langen Streites der beiden Theorien. Denn die Erscheinungen der Berührung von Leitern erster und zweiter Klasse sind durch den Begriff der Kontaktkraft allein nicht zu umfassen, wenn man nicht den chemischen Prozeß als wesentliche Ursache der Stromerzeugung mit einschließt. Eine Bewegung der Elektrizität, ein elektrischer Strom, kann nur dadurch hervorgerufen werden, daß das bei der Berührung sich ausbildende elektrische Gleichgewicht durch elektrolytische Vorgänge geändert wird; die Bewegung dauert so lange, als diese Änderung des ursprünglichen Gleichgewichts durch den Stromschluß aufrecht erhalten wird. Für die Frage der Stromerzeugung im galvanischen Element wird mithin jener Streit der beiden Theorien ziemlich gegenstandslos. Eine Verschiedenheit der beiden Auffassungen ist nur insofern vorhanden, als die Kontakttheorie das Auftreten der Spannung einer verschiedenen Anziehungskraft der chemischen Stoffe auf die positive bezw. negative Elektrizität zuschreibt, während die chemische Theorie das Primäre in der chemischen An-

[1] M. Faraday, Pogg. Ann. **52.** 149; **53.** 568. — [2] H. v. Helmholtz, „Über die Erhaltung der Kraft".

ziehung der betreffenden Stoffe aufeinander sieht und demgemäß die Entstehung einer Potentialdifferenz bei der Berührung chemisch indifferenter Körper leugnet.

Dafür tritt jetzt, um zunächst bei den galvanischen Kombinationen zu verweilen, die quantitative Seite des Problems mehr in den Vordergrund, d. h. die Frage nach der Größe der Einzelpotentiale an den verschiedenen Berührungsstellen.

Die Versuche zur quantitativen Ermittelung der Kontaktpotentiale zwischen Metallen und Elektrolyten beruhen hauptsächlich auf den Erscheinungen der Elektrokapillarität bezw. der tropfenden Quecksilberelektroden, über die, wie die folgende Übersicht zeigt, ein umfangreiches, experimentelles und theoretisches Material vorliegt.

Kapillarelektrische Methoden und Tropfelektroden.

Die Benutzung von Quecksilberelektroden bei der Elektrolyse verdünnter Säuren hat bereits vor mehr als hundert Jahren[1] zu der Beobachtung geführt, daß die Form eines Quecksilbertropfens sich unter dem Einfluß eines elektrischen Potentials ändert. In sehr einfacher Weise läßt sich, nach einem Versuch von W. KÜHNE in Heidelberg, diese Grunderscheinung zeigen, wenn man einen Quecksilbertropfen in verdünnte Schwefelsäure bringt, die eine Spur Kaliumbichromat enthält. Führt man dann einen spitzen Eisendraht seitlich so in die Flüssigkeit ein, daß er gerade das Quecksilber berührt, so zieht sich der Tropfen zusammen und gerät in lebhafte, regelmäßige und langandauernde Schwingungen.

Die Natur und Bedeutung dieser Phänomene ist indes erst viel später erkannt worden, und zwar ist es G. LIPPMANN[2], welcher zuerst die Stetigkeit dieser Erscheinungen nachwies und den gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung und der an der Grenzfläche zwischen Metall und Elektrolyt auftretenden Potentialdifferenz erkannte. Die Beziehungen, die zwischen diesen Größen obwalten, leitete LIPPMANN aus Versuchen ab, welche auch für die späteren Bearbeiter dieses Gebietes maßgebend geblieben ist. Ihre Anordnung ergibt sich aus folgendem:

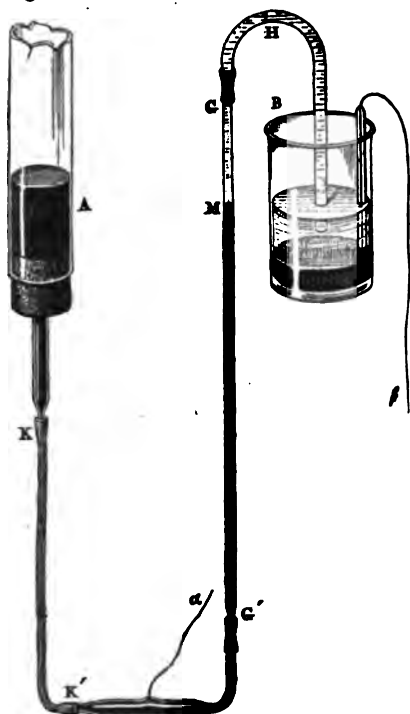
Kombiniert man eine sehr große Quecksilberfläche mit einer sehr kleinen, die durch den Meniskus eines kapillaren Quecksilberfadens gebildet wird, indem man beide Quecksilberflächen unter verdünnte Schwefelsäure bringt und mittels eines Hebers verbindet (Figur 259), so sucht die Quecksilberkuppe in der Kapillare eine bestimmte Lage auf, sobald durch die beiden Poldrähte α und β ein metallischer Schluß hergestellt ist. Läßt man jetzt diesen Apparat als Zersetzungszelle arbeiten, dadurch, daß man einen dem Schließungskreis eines Elements entnommenen Zweigstrom hindurchschickt, so steigt bezw. fällt der Meniskus in der Kapillare infolge der Änderung der Oberflächenspannung durch die angelegte elektromotorische Kraft, und zwar entspricht jedem Wert der Polarisation ein bestimmter Wert der Oberflächenspannung.

Um diese zahlenmäßigen Beziehungen zu erhalten, benutzte LIPPMANN ein Kapillarelektrometer mit schwach konischer Spitze, in der der Stand des Quecksilberfadens mikroskopisch zu beobachten war (Figur 260). Bei dieser Anordnung bedingt eine Zunahme der Oberflächenspannung, daß das Quecksilber in der Kapillare steigt; vermittelst eines mit Luft erfüllten Kautschuksackes kann der Meniskus auf seinen früheren Stand heruntergedrückt werden. Die Druckvermehrung, die zur Wiedereinstellung erforderlich ist, wird an einem gleichzeitig angebrachten Manometer abgelesen. Derselbe Apparat hat später auch anderen Autoren zu quantitativen Messungen gedient, mehrfach mit der Abänderung, daß

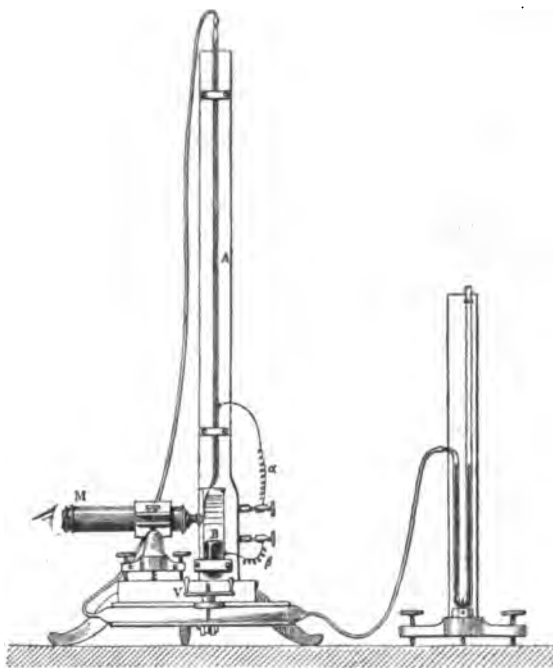
---

[1] Eine Zusammenstellung der älteren Literatur siehe bei L. GRAETZ, Inaug.-Diss. Breslau 1879. — [2] G. LIPPMANN, POGG. Ann. **149**. 547. 1873; Ann. Chim. Phys. (5) **5**. 494. 1875; (5) **12**. 265. 1877.

der zur Wiedereinstellung der Kapillare nötige Druck durch Heben eines Quecksilbergefäßes hergestellt wurde. Auch an einer im Okular des Beobachtungsmikroskops angebrachten Mikrometerskala kann die Verschiebung des Meniskus gemessen werden.

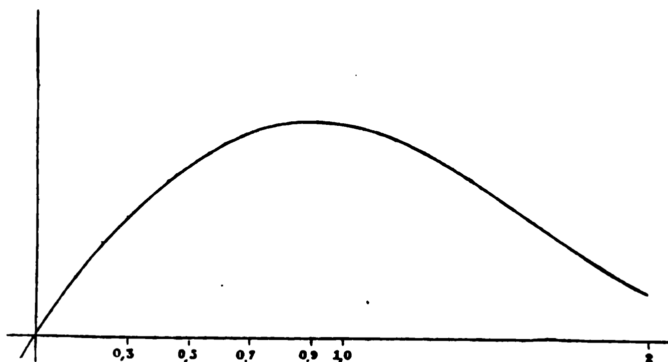


Figur 259.



Figur 260.

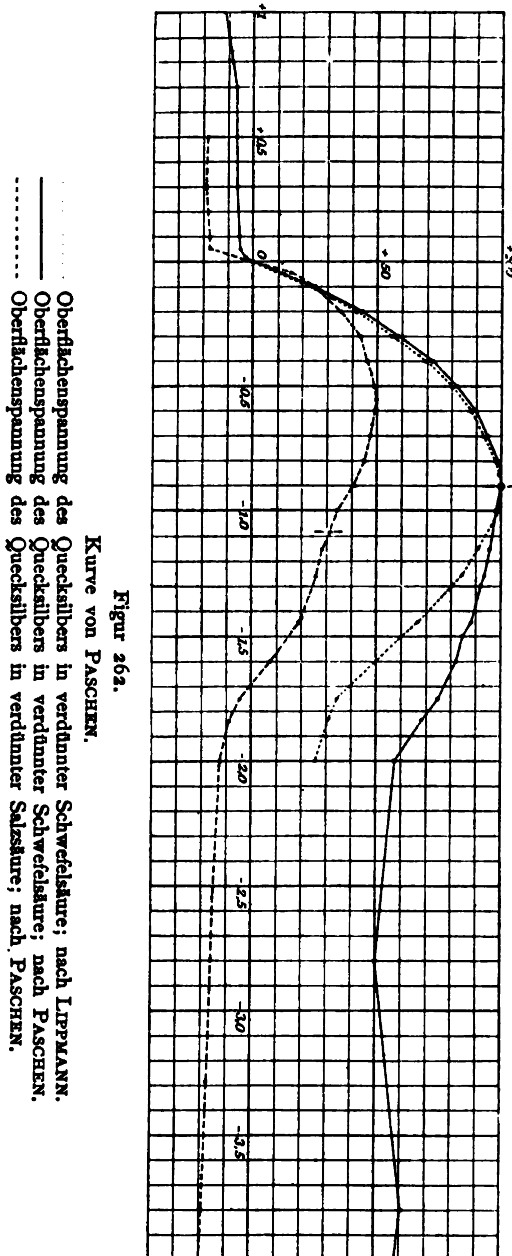
Trägt man die mittels eines solchen Kapillarelektrometers erhaltenen Resultate als Kurve auf, indem die polarisierenden Kräfte die Abszissen, die zugehörigen Änderungen des am Manometer abgelesenen Druckes die Ordinaten bilden, so ergibt sich folgende Darstellung für die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei kathodischer Polarisation:



Figur 261.
LIPPMANNsche Kurve.

Hiernach setzt sich die Oberflächenspannungskurve aus einem aufsteigenden und einem etwas langsamer zu einem konstanten Endwert abfallenden Ast zu-

sammen. Zwischen beiden liegt ein Maximum der Oberflächenspannung, das bei einer kathodischen Polarisation von ca. 1 Volt erreicht wird. Spätere Messungen PASCHENS[1] haben den absteigenden Ast der LIPPMANNschen Kurve etwas modifiziert, wie dies nebenstehende Skizze angibt (Figur 262). Diese Messungen sind um den bei ca. 1 Volt beginnenden störenden Einfluß der Wasserstoffentwickelung zu vermeiden, mit einem Elektrometer anderer Form ausgeführt.



Figur 262. Kurve von PASCHEN.

——— Oberflächenspannung des Quecksilbers in verdünnter Schwefelsäure; nach LIPPMANN.
– – – Oberflächenspannung des Quecksilbers in verdünnter Schwefelsäure; nach PASCHEN.
……… Oberflächenspannung des Quecksilbers in verdünnter Salzsäure; nach PASCHEN.

LIPPMANN faßte die Ergebnisse seiner Messungen in folgenden Gesetzen zusammen:

1. Die Kapillarkonstante der Trennungsfläche zwischen Quecksilber und verdünnter Schwefelsäure ist eine Funktion der an dieser Fläche bestehenden elektrischen Differenz.

Umgekehrt ruft eine Änderung der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyt eine galvanische Polarisation hervor, was LIPPMANN folgendermaßen aussprach:

2. Wenn man durch mechanische Mittel eine Flüssigkeitsoberfläche ändert, so ändert sich die elektrische Differenz dieser Oberfläche in solchem Sinne, daß die nach dem ersten Gesetz entwickelte Kapillarkonstante der Fortsetzung der Bewegung widerstrebt.

Die Richtigkeit dieses zweiten Satzes hat LIPPMANN aus qualitativen Versuchen erwiesen. Vergrößert man z. B. eine Quecksilberoberfläche dadurch, daß man Quecksilber aus einer Spitze in verdünnte Säure ausfließen läßt, so zeigt eine solche „Tropfelektrode" gegenüber ruhendem Quecksilber eine Potentialdifferenz an, und zwar fließt der positive Strom in der Richtung des Quecksilberstrahles. Auf die mathematische Begründung der elektrokapillaren Erscheinungen, die LIPPMANN[2] aus den Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Polarisation abgeleitet hat, soll hier nicht näher eingegangen werden.

[1] F. PASCHEN, WIED. Ann. **39**. 43. 1890; **40**. 47. 1890. — [2] G. LIPPMANN, Ann. Chim. Phys. (5) **5**. 515. 1875.

Ein tieferer Einblick in den Mechanismus dieser Vorgänge, als es die theoretischen Betrachtungen LIPPMANNS ermöglichen, läßt sich, wie H. v. HELMHOLTZ[1] gezeigt hat, dadurch erhalten, daß man die Änderung der Oberflächenspannung auf die elektrostatische Wirkung der an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Elektrolyt auftretenden elektrischen Doppelschicht zurückführt. Faßt man das System Quecksilber/Elektrolyt als Kondensator auf, dessen Belegungen durch die Metalloberfläche einerseits, die benetzende Flüssigkeitsschicht andererseits gegeben sind, so muß es, wie an jeder Grenzfläche, an welcher ein Sprung des Potentials stattfindet, an der Berührungsfläche zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht kommen. In jeder mit einer Doppelschicht belegten Fläche strebt aber die elektrostatische Kraft, eine Dehnung der Fläche, d. h. eine Verminderung der Kapillarspannung hervorzubringen. Denn die gegenseitige Abstoßung der gleichnamigen Elektrizitätsteilchen, die sich näher liegen als die durch einen Abstand von endlichen Dimensionen voneinander getrennten entgegengesetzten Teilchen, muß die zwischen letzteren wirkende Anziehung überwiegen. Verstärkt man die ursprünglich vorhandene Doppelschicht durch polarisierende Kräfte, so ergibt sich hieraus eine Abnahme der ursprünglichen Oberflächenspannung und umgekehrt. Hat also, nach LIPPMANNS Versuchen, kathodische Polarisation eine Steigerung der Oberflächenspannung zur Folge, so heißt das, daß sich Quecksilber gegen verdünnte Schwefelsäure positiv lädt, und zwar zum Betrage von ca. 1 Volt. Denn dieser polarisierenden Kraft entspricht das Maximum der Oberflächenspannung, das die natürliche von elektrischen Einflüssen befreite Oberflächenspannung des Quecksilbers darstellt. Führt man der Quecksilberfläche noch größere negative Ladungen zu, so bildet sich aufs neue eine Doppelschicht, aber entgegengesetzten Vorzeichens, aus.

Eine experimentelle Bestätigung fanden diese Entwickelungen H. v. HELMHOLTZS[2] nicht nur in den Messungen LIPPMANNS, sondern auch in der von A. KÖNIG[3] auf seine Veranlassung ausgeführten Messung der Oberflächenspannung eines Quecksilbertropfens, der aus einer horizontal liegenden, kreisrunden Öffnung hervorragte und von Schwefelsäure umgeben war. Wird eine solche Elektrode mit einer sehr großen Quecksilberoberfläche zu einer Zelle verbunden und kathodisch polarisiert, so erfährt lediglich die kleine Quecksilberoberfläche eine Zustandsänderung, und zwar stieg die aus dem beobachteten Krümmungsradius des Quecksilbertropfens zu berechnende Oberflächenspannung allmählich zu einem Maximum an.

Die mathematische Formulierung der Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und elektrischer Energie kann, wie LIPPMANN[4], HELMHOLTZ[5] und OSTWALD[6] gezeigt haben, auf verschiedenen Wegen gewonnen worden. Sie lautet

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \pi} = -\varepsilon \quad ,$$

wenn man mit γ die Oberflächenspannung des Quecksilbers, mit π den Potentialunterschied zwischen Metall und Elektrolyt, und mit ε die auf der Flächeneinheit befindliche positive Elektrizitätsmenge bezeichnet.

Die Gleichung sagt aus, daß für einen Grenzwert von γ die Dichtigkeit $\varepsilon = 0$ sein muß, d. h. daß das Quecksilber keine elektrische Ladung besitzt, wenn die Oberflächenspannung ihr Maximum erreicht.

Wendet man diese VON HELMHOLTZ-LIPPMANNschen Betrachtungen über die Beziehungen zwischen Oberflächenenergie und elektrischer Energie auf tropfende

[1] H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abhdl. 1. 925. — [2] H. v. HELMHOLTZ, ibid. 1. 936. — [3] A. KÖNIG, WIED. Ann. 16. 1. 1882. — [4] G. LIPPMANN, l. c.; vgl. auch F. BRAUN, WIED. Ann. 41. 448. 1890. — [5] H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. 1. 855. 931. — [6] Vgl. W. OSTWALD, Lehrb. d. allgem. Chemie II. (1) 927. 1893.

Elektroden an, so ergeben sich, wie H. v. HELMHOLTZ zuerst ausgeführt hat, bestimmte Schlüsse über den Zustand der letzteren. Geht man nämlich von der Voraussetzung aus, daß zur Ausbildung der natürlichen Potentialdifferenz Quecksilber/Elektrolyt eine gewisse Zeit erforderlich ist, so folgt aus der unbegrenzten Vergrößerung der Oberfläche, wie sie das Abtropfen bewirkt, daß die Potentialdifferenz Quecksilber/Elektrolyt abnehmen und sich schließlich der Null nähern muß.

HELMHOLTZ sprach dies folgendermaßen aus: „Daraus schließe ich, daß, wenn eine schnell abtropfende und im übrigen isolierte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyt in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können. Denn hätten sie es, wäre z. B. das Queksilber positiv, so würde jeder fallende Tropfen eine Doppelschicht an seiner Oberfläche bilden, welche die $+E$ aus dem Quecksilber wegnähme, und dessen positives Potential kleiner machte, bis es dem der Flüssigkeit gleich käme."

Die Bestimmung des Maximums der Oberflächenspannung gestattet auch hier eine qualitative experimentelle Prüfung, die HELMHOLTZ durch A. KÖNIG[1] ausführen ließ. Verbindet man bei dem oben erwähnten Versuch die Quecksilberkuppe mit einer Tropfelektrode durch einen metallischen Schluß, so zeigt ein eingeschältetes Galvanometer einen mit dem abtropfenden Quecksilber sich bewegenden Strom an. Gleichzeitig befindet sich das Quecksilber annähernd auf dem Maximum der Oberflächenspannung, denn letztere geht zurück, sobald eine positive oder negative Potentialdifferenz in den Stromkreis eingeschaltet wird.

Eine genauere Prüfung der HELMHOLTZschen Theorie, als es dieser Versuch ermöglicht, läßt sich an der Hand der zahlreichen Messungen gewinnen, welche — hauptsächlich zur Ermittelung von Einzelpotentialen aus den Elektrokapillarerscheinungen — von zahlreichen Autoren ausgeführt worden sind. Denn die Bedeutung des Zusammenhanges zwischen Oberflächenspannung und elektrischer Energie liegt zum großen Teil darin, daß dadurch ein Weg zur Bestimmung von Einzelspannungen zwischen einem Metall und einem Leiter zweiter Klasse eröffnet wird, vorausgesetzt, daß nur die elektrostatischen Kräfte die Oberflächenspannung beeinflussen, wie es die LIPPMANN-HELMHOLTZsche Formel zum Ausdruck bringt. Die elektromotorische Kraft jeder galvanischen Kombination setzt sich bekanntlich aus einer Summe von Einzelwerten zusammen:

$$E = e_1 + e_2 \qquad \text{für einflüssige Elemente,}$$

bezw.

$$E = e_1 + e_2 + e_3 \quad \text{für zweiflüssige Elemente,}$$

wenn man von der durch Berührung der Metalle entstehenden Potentialdifferenz absieht. Indem nun — nach der HELMHOLTZschen Theorie — die Elektrokapillarerscheinungen bezw. die Tropfelektrode ein Metall mit einem Elektrolyten ohne Potentialdifferenz zu verbinden gestatten, ermöglichen sie es, durch geeignete Kombinationen jeden beliebigen Potentialsprung zu ermitteln.

Die experimentelle Bestimmung des Maximums der Oberflächenspannung kann, wie aus den oben angeführten Arbeiten von LIPPMANN und A. KÖNIG, ferner von BICHAT und BLONDLOT[2], PELLAT[3] und anderen hervorgeht, in verschiedener Weise ausgeführt werden. Größere Schwierigkeiten als diese hat anfangs die Benutzung der Tropfelektroden bereitet, die zunächst nicht die Erwartungen erfüllten, welche die Theorie an sie stellte. OSTWALD[4], dem die ersten Messungen zur Bestimmung von Einzelpotentialen auf diesem Wege zu danken sind, erhielt Zahlen, die von den auf anderen Wegen gefundenen bis

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abhdlg. **1**. 936. — [2] E. BICHAT und R. BLONDLOT, C. R. **100**. 791. 1885. — [3] H. PELLAT, ibid. **104**. 1099. 1887. — [4] W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 583. 1887.

zu 0,05 Volt abwichen und auch untereinander, je nach den Eigentümlichkeiten der benutzten Tropfelektrode, stark variierten. Erst ein Kunstgriff von PASCHEN[1] beseitigte den größten Teil dieser Schwierigkeiten: ausgehend von der Voraussetzung, „daß eine Ladung des abtropfenden Quecksilbers im Elektrolyt durch oder unter Mitwirkung der Ionen erfolge", traf er die Versuchsanordnung so, daß jeder Tropfen so kurze Zeit wie möglich mit dem Elektrolyt und der Elektrode gleichzeitig in Berührung stand. Dies wurde dadurch erreicht, daß der Zerreißungspunkt des Strahles genau in die Oberfläche des Elektrolyten verlegt wurde. Liegt er höher, so ist der Kontakt unterbrochen, liegt er in dem Elektrolyt, so werden, wie OSTWALDS Versuche zeigen, keine konstanten Zahlen erhalten. Eine solche „Strahlelektrode" gab für die elektromotorischen Kräfte an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und verschiedenen Elektrolyten Werte, die mit den aus dem Maximum der Oberflächenspannung abgeleiteten gut übereinstimmen.

Von den zahlreichen nach diesen verschiedenen Methoden gewonnenen Einzelangaben ist der wichtigste und am besten definierte Wert die Potentialdifferenz, die zwischen Quecksilber und einer mit Kalomel gesättigten Normalchlorkaliumlösung (bezw. Zehntelnormalchlorkaliumlösung[2]) besteht. Denn eine solche Elektrode ist aus theoretischen und praktischen Gründen von zahlreichen Autoren als Ausgangswert bei der Bestimmung anderer Potentialdifferenzen benutzt worden. Ihre elektromotorische Kraft ist zu — 0,560 Volt[3] bei 18° (bezw. — 0,613 Volt für die „Dezinormalelektrode") zu setzen, mit einer Unsicherheit von einigen Millivolts. Die nachfolgenden Tabellen von N. T. M. WILSMORE[4] enthalten eine Zusammenstellung einiger Einzelpotentiale, bezogen auf diese „Normalelektrode" Hg | KCl + Hg_2Cl_2.

„Absolute" elektrolytische Potentiale, bezogen auf normale Ionenkonzentrationen.

K . . .	(+ 2,92)	Fe . . .	+ 0,063	Hg . . .	— 1,027
Na . . .	(+ 2,54)	Tl . . .	+ 0,045	Ag . . .	— 1,048
Ba . . .	(+ 2,54)	Co . . .	— 0,045	Pd . . .	< — 1,066
Sr . . .	(+ 2,49)	Ni . . .	— 0,049	Pt . . .	< — 1,140
Ca . . .	(+ 2,28)	Sn . . .	< — 0,085	Au . . .	< — 1,356
Mg . . .	(+ 2,26)	Pb . . .	— 0,129	Fl . . .	(— 2,24)
Mg . . .	+ 1,214?	H. . . .	— 0,277	Cl . . .	— 1,694
Al . . .	+ 0,999?	Cu . . .	— 0,606	Br . . .	— 1,270
Mn . . .	+ 0,798	As . . .	< — 0,570	J	— 0,797
Zn . . .	+ 0,493	Bi . . .	< — 0,668	O. . . .	— 1,896?
Cd . . .	+ 0,143	Sb . . .	< — 0,743		

Aus diesen „absoluten" Potentialen sind die in der nachfolgenden Tabelle unter „Absolutes Potential ber." aufgeführten Zahlen abgeleitet, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Konzentrationen der maßgebenden Ionen. Die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten Werten sind hauptsächlich auf Unsicherheiten der Ionenkonzentration zurückzuführen. Die Zitate der letzten Spalte bedeuten: B. = BUGARSZKY[5], C.E. = Clarkelement, C.S. = CHRUSTSCHOFF und SITNIKOFF[6], C. = CZAPSKI[7], D. = DOLEZALEK[8], H. = HELMHOLTZ[9], N. = NEU-

[1] F. PASCHEN, WIED. Ann. **41.** 42. 1890. — [2] F. RICHARD, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 37. 1897. — [3] Die Umkehrung der Tropfelektrode (PALMAER) gibt einen um ca. 0,04 Volt kleineren Wert (s. unten). — [4] N. T. M. WILSMORE, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 291. 1900. N. T. M. WILSMORE u. W. OSTWALD, ibid. **36.** 91. 1901. — [5] BUGARSZKY, Ztschr. f. anorg. Chem. **14.** 145. 1897. — [6] CHRUSTSCHOFF und SITNIKOFF, C. R. **108.** 937. 1889. — [7] S. CZAPSKI, WIED. Ann. **21.** 209. 1884. — [8] F. DOLEZALEK, Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 533. 1899. — [9] H. v. HELMHOLTZ, Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **2.** 1882.

MANN[1], S. = SMALE[2], W. E. = Westonelement, W. = WILSMORE[3], W. T. = WRIGHT und THOMSON.[4]

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentration	Maßgebende Ionen	Ionenkonzentration	„Absolutes" Potential gef.	„Absolutes" Potential ber.	Beob.
Zn . . .	$ZnSO_4$	6,22 (ges.)	Zn	0,22?	(0,508?)	0,512?	C. E.
		4,0	"	0,204	(0,523)	0,513	W.T.
		3,0	"	0,20	(0,529)	0,513	"
		1,0	"	0,114	(0,524)	0,520	N.
		0,11	"	0,022	(0,57)	0,541	W.T.
	$ZnCl_2$	26,7	"	0,53?	(0,495?)	0,501?	H.
		1,18	"	0,27	(0,510)	0,509	C. S.
		1,18	"	0,27	(0,522)	0,509	C.
		1,1	"	0,26	(0,506)	0,510	W.T.
		1,0	"	0,24	(0,502)	0,511	N.
		0,28	"	0,089	(0,508)	0,528	W.T.
	$H_2SO_4\,{}^1/_1 + ZnSO_4\,{}^n/_1$	0,0 (= n)	"	?	0,498	—	W.
		0,001 (= n)	"	?	0,508	—	"
		0,01 (= n)	"	?	0,504	—	"
		0,1 (= n)	"	?	0,501	—	"
	$H_2SO_4\,{}^2/_1 + ZnSO_4\,{}^n/_1$	0,0 (= n)	"	?	0,541	—	"
		0,001 (= n)	"	?	0,508	—	"
		0,01 (= n)	"	?	0,532	—	"
		0,1 (= n)	"	?	0,526	—	"
	$KOH\,{}^1/_1 + ZnO_2K_2\,{}^n/_1$	0,0 (= n)	"	?	0,959	—	"
		0,01 (= n)	"	?	0,966	—	"
Cd . . .	$CdSO_4$	5,3 (ges.)	$Cd^{\cdot\cdot}$	0,19?	(0,098?)	0,168?	W.E.
		1,0	"	0,108	(0,162)	0,171	N.
	$CdCl_2$	1,0	"	0,108	(0,174)	0,171	"
		0,28	"	0,052	(0,189)	0,180	W.T.
	$H_2SO_4\,{}^1/_1 + CdSO_4\,{}^n/_1$	0,0 (= n)	"	?	0,180	—	W.
		0,001 (= n)	"	?	0,189	—	"
		0,01 (= n)	"	?	0,168	—	"
		0,1 (= n)	"	?	0,148	—	"
	$H_2SO_4\,{}^2/_1 + CdSO_4\,{}^n/_1$	0,0 (= n)	"	?	0,198	—	"
		0,001 (= n)	"	?	0,207	—	"
		0,01 (= n)	"	?	0,206	—	"
		0,1 (= n)	"	?	0,162	—	"
	KOH	1,0		?	0,437	—	"
Tl . . .	Tl_2SO_4	gesättigt	$Tl^{\cdot}$	0,115?	0,114	0,099?	N.
		0,1	"	0,065	0,115	0,114	"
	TlCl	gesättigt	"	0,0146	0,151	0,151	"
	$TlNO_3$	0,1	"	0,082	0,111	0,108	"
Pb . . .	$PbSO_4$ S.G. 1,033 .	1,04 (H_2SO_4)	$H^{\cdot}$	0,53	0,007	—	D.
	$+H_2SO_4$ " 1,064 .	2,05	"	0,96	0,006	—	"
	" 1,141 .	4,6	"	1,68?	0,028?	—	"
	" 1,192 .	6,4	"	1,90?	0,047?	—	"
	$PbCl_2$	gesättigt	$Pb^{\cdot\cdot}$	0,020	−0,095	−0,077?	N.
Cu . . .	$CuSO_4$	2,6 (ges.)	$Cu^{\cdot\cdot}$	0,19		−0,585?	
		1,0	"	0,11	−0,585	−0,578	N.
	CuN_2O_6	1,0	"	0,24	−0,615	−0,588	"

[1] F. E. NEUMANN, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 193. 1894. — [2] F. J. SMALE, ibid. **14.** 577. 1894. — [3] N. T. M. WILSMORE, l. c. — [4] WRIGHT und J. A. THOMSON, Phil. Mag. (5) **19.** 1. 1885.

(Fortsetzung.)

Elektrode	Elektrolyt	Äquivalentkonzentration	Maßgebende Ionen	Ionenkonzentration	„Absolutes" Potential gef.	„Absolutes" Potential ber.	Beob.
Hg . .	$Hg_2SO_4 + K_2SO_4$ n/1 .	1,21 (ges.) = n	SO_4''	0,32	—	−0,918	
		1,0 (= n)	„	0,27	—	−0,921	
		0,1 (= n)	„	0,036	—	−0,946	
		0,01 (= n)	„	0,0043	−0,972	−0,972	B.
	$Hg_2SO_4 + H_2SO_4$ n/1 .	2,0 (= n)	—	—	−0,951	—	W.
	(25°)	1,0 (= n)	—	—	−0,956	—	„
	$Hg_2Cl_2 + KCl$ n/1 . .	4,0 (ges.) = n	Cl'	2,56	—	−0,529	
		2,0 (= n)	„	1,42	—	−0,544	
		1,0 (= n)	„	0,75	−0,560	−0,560	S. N.
		0,5 (= n)	„	0,39	−0,576	−0,577	W.
		0,1 (= n)	„	0,085	—	−0,614	
	$Hg_2Cl_2 + HCl$ n/1 . .	2,0 (= n)	„	1,32	—	−0,546	
		1,0 (= n)	„	0,78	−0,560	−0,559	S.
		0,5 (= n)	„	0,43	—	−0,574	
		0,1 (= n)	„	0,091	—	−0,613	
	$Hg_2O_2H_2 + NaOH$.	1,0	—	—	−0,409	—	S.
	$Hg_2O_2H_2 + KOH$.	1,0	—	—	−0,415 bis	—	W.
			—	—	−0,393	—	„
	$HgO_2H_2 + KOH$.	1,0	—	—	−0,367 bis	—	„
			—	—	−0,386	—	„
Ag . . .	Ag_2SO_4	0,037 (ges.)	Ag	0,029?	−0,974	−0,959?	N.
	$AgCl + KCl$ n/1 . .	4,0 (= n)	„	$5,3 \times 10^{-11}$	—	−0,455	
		2,0 (= n)	„	$9,6 \times 10^{-11}$	—	−0,468	
		1,0 (= n)	„	$1,8 \times 10^{-10}$	—	−0,486	
		0,5 (= n)	„	$3,5 \times 10^{-10}$	—	−0,502	
		0,1 (= n)	„	$1,6 \times 10^{-9}$	—	−0,540	
	$AgNO_3$	1,0	„	0,58	−1,055	−1,084	N.
Pt + Luft .	H_2SO_4	2,0	H	0,94	−1,335	—	W.
		1,0	„	0,51	−1,319	—	„
		0,1	„	0,058	−1,213	—	S.
	KOH	1,0	—	—	−0,486	—	W.
PbO_2 . .	H_2SO_4 S. G. 1,033	1,04	—	—	−1,872	—	D.
	1,064	2,05	—	—	−1,893	—	„
	1,141	4,6	—	—	−1,943?	—	„
	1,192	6,4	—	—	−1,974	—	„
Pt−Spitze	H_2SO_4 1/1 . . .	Polarisierende E. K.		1,200	−0,242	—	W.
				1,220	−0,239	—	„
				1,240	−0,237	—	„
				1,260	−0,234	—	„
				1,280	−0,231	—	„
				1,300	−0,227	—	„

Über Einzelheiten der Tabelle vergleiche die Originalabhandlung. Wie weit die angeführten Zahlen den Anspruch erheben können, die wahren Potentialdifferenzen zwischen Metall und Elektrolyt darzustellen, geht aus dem folgenden Beobachtungsmaterial hervor.

Betrachtet man die LIPPMANNsche Kurve, so fordert die HELMHOLTZsche Theorie, daß die Maxima der Oberflächenspannung für verschiedene Elektrolyte unabhängig sind von der Konzentration und Natur des Elektrolyten, sowie, daß die Kurve symmetrisch zu einer durch den Scheitelpunkt gelegten Normale verläuft. Die ersten Messungen schienen diese Unabhängigkeit des Maximums der Oberflächenspannung zu bestätigen, genauere, an einem sehr umfangreichen Material

angestellte Messungen von PASCHEN[1], GOUY[2], ROTHMUND[3], LUGGIN[4], SMITH[5] u. a. zeigten indes, daß diese Forderung im allgemeinen nicht erfüllt ist. So fand GOUY z. B., daß das Maximum der Oberflächenspannung von der Konzentration des Elektrolyten abhängig ist, sobald dieselbe beträchtlichere Werte erreicht; je nach der Natur des gelösten Salzes steigt oder fällt das Maximum. GOUY schloß aus dieser Tatsache, daß die Konzentration der Lösung an der Elektrode eine andere sein müsse, als im übrigen Teil der Lösung. Auch der unsymmetrische Verlauf der Kapillarkurve, die nach PASCHEN in keinem Falle eine zur Scheitelachse symmetrische Parabel bildet, ist durch die HELMHOLTZsche Theorie nicht zu erklären. Im allgemeinen ist der Anstieg zum Maximum steiler als der abfallende Ast, doch sind auch umgekehrte Fälle beobachtet worden. Vergleicht man verschiedene Elektrolyte von äquivalenten Konzentrationen, so wird nach GOUY der Anstieg bis über das Maximum hinaus wesentlich von der Natur des Anions, der Rest der Kurve vom Kation beeinflußt. Es ist ferner nachgewiesen worden, daß auch Nichtelelektrolyte in einer bisher nicht erklärbaren Weise die Oberflächenspannung des Quecksilbers beeinflussen.

Schwerwiegender indes, als diese vielleicht durch sekundäre chemische Vorgänge bedingten Abnormitäten ist die Tatsache, daß die Ergebnisse der HELMHOLTZschen Theorie sich mit der osmotischen Theorie der Stromerzeugung nicht in genügendem Einklang befinden. Berechnet man in der Kombination $M_1 \mid E_1 \mid E_2 \mid M_2$ die Potentialdifferenz $E_1 \mid E_2$ einerseits nach den Gleichungen

$$\varepsilon = M_1 \mid E_1 + E_2 \mid M_2 + E_1 \mid E_2 = e_1 + e_2 + e_3$$

$$e_3 = \varepsilon - e_1 - e_2$$

aus den elektromotorischen Kräften, welche M_1 und M_2 zum Maximum der Oberflächenspannung polarisieren, andererseits aus den Formeln von NERNST und PLANCK für Flüssigkeitsketten, so ergeben sich Differenzen von solcher Größe, daß sie nicht als Beobachtungsfehler gedeutet werden können. Folgende Tabelle[6], der übereinstimmende Messungen von ROTHMUND[7] und G. MEYER[8] zugrunde liegen, enthält für einige Kombinationen die entsprechenden Werte:

	e_3 ber. aus dem Maximum der Oberflächenspannung	e_3 ber. nach NERNST
HCl | H_2SO_4 . .	0,025	0,010
KCl | HCl . .	0,022	0,028
KCl | KCNS . .	0,161	0,000
KCl | KJ . . .	0,247	0,000
KCl | Na_2S . .	0,419	0,000

Hiernach stellen die kapillarelektrisch ermittelten Werte für e_1 und e_2 nicht die betreffenden Potentialsprünge an den Elektroden dar, d. h. die Potentialdifferenz zwischen dem zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten Meniskus und dem Elektrolyten ist in den vorliegenden Fällen nicht gleich Null. An Stelle des Potentialsprunges

$$M_1 \mid E_1 = e_1$$

[1] F. PASCHEN, l. c. und WIED. Ann. **43**. 568. 1891. — [2] M. GOUY, C. R. **114**. 22. 211. 657. 1892; **121**. 765. 1896; **131**. 255. 939. 1901; **134**. 1305. 1902. Eine Zusammenstellung der Arbeiten enthalten die Ann. Chim. Phys. (7) **28**. 145. 1903. — [3] W. ROTHMUND, Ztschr. f. phys. Chem. **15**. 1. 1894. — [4] H. LUGGIN, ibid. **16**. 677. 1895. — [5] S. W. J. SMITH, ibid. **32**. 433. 1900. — [6] W. NERNST, Beilage zu WIED. Ann. **58**. 1896. — [7] W. ROTHMUND, Ztschr. f. phys. Chem. **15**. 1. 1894. — [8] G. MEYER, WIED. Ann. **56**. 338. 1895.

mißt man also im allgemeinen nach den kapillarelektrischen Methoden $e_1 \pm x_1 = e_1'$, worin x_1 die beim Maximum der Kapillarspannung noch vorhandene Potentialdifferenz bedeutet und statt der Gleichung

$$\varepsilon - e_1 - e_2 = e_3$$

ist dann zu setzen

$$\varepsilon - e_1' - e_2' = e_3 + x_1 + x_2 \quad .$$

Die Größe $x_1 + x_2$ wird aber, wie G. MEYER[1] gezeigt hat, innerhalb der Versuchsfehler richtig dargestellt durch die Potentialdifferenz, welche zwei Tropfelektroden $M_1 \mid E_1$ und $M_2 \mid E_2$ gegeneinander aufweisen. M_1, E_1, M_2, E_2 sind dieselben Metalle bezw. Flüssigkeiten, aus denen das betreffende Element sich zusammensetzt. In der folgenden Tabelle enthält die erste Kolumne die Zusammensetzung des untersuchten Elements, die zweite und dritte die elektromotorischen Kräfte, welche das Metall I bezw. II zum Maximum der Oberflächenspannung polarisieren, wobei ein positives Vorzeichen bedeutet, daß letzteres bei kathodischer Polarisation eintritt. Die fünfte Spalte enthält die Potentialdifferenz zwischen zwei Tropfelektroden, die aus den in Spalte 1 genannten Metallen und den zugehörigen Flüssigkeiten bestehen, Spalte 7 die beobachteten elektromotorischen Kräfte der betreffenden Elemente. Wie die Werte der Spalte 8 zeigen, differieren die direkt gemessenen und die aus der Summe

$$\varepsilon = (e_1' + x_1) + (e_2' + x_2)$$

berechneten elektromotorischen Kräfte nur um einige hundertstel Volt. Die Potentialdifferenz e_3 ist wegen ihrer Kleinheit in der Tabelle nicht weiter berücksichtigt.

1	2 e_1'	3 e_2'	4 $e_1' - e_2'$	5 $x_1 + x_2$	6 ε ber.	7 ε gef.	8 ε gef. − ε ber.
Hg | H_2SO_4 | HCl | Hg	0,924	0,560	0,364	0,076	0,440	0,411	−0,029
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgPb	0,924	(0,008)	0,916	0,012	0,928	0,915	−0,013
Hg | HCl | HCl | HgSn	0,560	0,092	0,468	0,096	0,564	0,528	−0,036
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCu	0,924	0,443	0,481	−0,076	0,405	0,420	+0,015
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgCd	0,924	−0,167	1,091	+0,024	1,115	1,089	−0,026
Hg | H_2SO_4 | H_2SO_4 | HgZn	0,924	−0,566	1,490	±0,000	1,490	1,467	−0,023
Hg | KCl | CNSK | Hg	0,560	0,532	−0,028	0,156	0,128	0,148	+0,020
Hg | KCl | KJ | Hg	0,560	0,438	0,122	0,284	0,406	0,390	−0,016
Hg | KCl | Na_2S | Hg	0,560	−0,001	0,561	0,365	0,926	0,983	+0,057

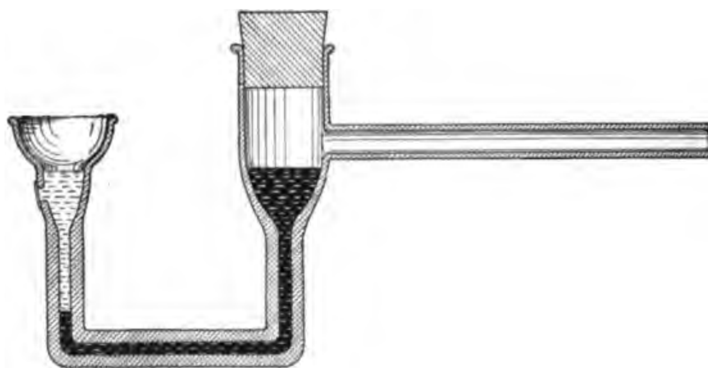
Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, erfährt die HELMHOLTZsche Anschauung, wonach eine zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierte bezw. schnell sich vergrößernde Quecksilberelektrode keine Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit besitzen soll, keine genügende Stütze durch die Erfahrung. Damit verlieren aber die oben (Tabelle p. 855) angeführten Zahlen — unbeschadet ihres großen praktischen Wertes — den Charakter von „absoluten" Potentialen. Wie weit sie sich hiervon entfernen, kann erst ermittelt werden, wenn man sie auf einem völlig unabhängigen Wege einer Kontrolle unterziehen kann.

Gegenüber der HELMHOLTZschen Theorie von der Abhängigkeit zwischen Oberflächenspannung und Polarisation, die lediglich die elektrostatische Seite des

[1] G. MEYER, WIED. Ann. 56. 680. 1895.

Vorganges in den Vordergrund stellt, unter Vernachlässigung der chemischen Veränderungen an der Grenzfläche, und dadurch in Widerspruch mit der Erfahrung gerät, bedeuten die Erklärungsversuche einen Fortschritt, die auch von den letzteren sich Rechenschaft ablegen. Derartige Anschauungen sind von E. WARBURG[1] und G. MEYER[2], sowie von W. NERNST[3] entwickelt worden.

E. WARBURG geht von der durch den Versuch[4] leicht zu erweisenden Tatsache aus, daß die das Quecksilber berührende Schwefelsäure durch Vermittelung des Luftsauerstoffes etwas Quecksilbersalz bildet, dessen Konzentration für die Kapillaritätserscheinungen in erster Linie maßgebend ist. Überschichtet man in dem beistehend gezeichneten Apparat[5] (Figur 263) den Quecksilberfaden mit der in bezug auf die Konzentration des Quecksilbersalzes zu untersuchenden Lösung, so bewirkt Zusatz von Quecksilbersalz, wie die Bewegung des Meniskus anzeigt, eine Verminderung, Zusatz von Chlorkalium oder verdünnter Cyankaliumlösung eine Vergrößerung der Kapillarspannung, entsprechend der Verringerung der



Figur 263.

Merkuroionenkonzentration. Ähnliche Versuche über die Abhängigkeit der Kapillarspannung von Amalgamen von der Konzentration der umgebenden Salzlösung sind auch von G. MEYER[6] ausgeführt worden. Nach WARBURG ist ferner die Konzentration des Quecksilbersalzes in der Lösung nicht überall gleich zu setzen, er schreibt vielmehr dem Quecksilber die Fähigkeit zu, an seiner Oberfläche Quecksilbersalz zu verdichten. Legt man nun eine äußere elektromotorische Kraft an, so setzt die Polarisation direkt mit einer Elektrolyse ein. Da hiermit die ursprünglich vorhandene Potentialdifferenz Quecksilber/Elektrolyt geändert wird, ändert auch die Oberflächenspannung des Quecksilbers ihren Wert. Diese „Leitungsstromtheorie" der Polarisation steht in einem gewissen Gegensatz zu der Ladungsstromtheorie HELMHOLTZS, welch letztere keinerlei elektrolytische Vorgänge annimmt, sondern das System Quecksilber/Elektrolyt lediglich als Kondensator betrachtet. In ihren Konsequenzen gehen beide Anschauungen insofern auseinander, als sie wohl für eine gegebene elektromotorische Kraft elektrische Doppelschichten von gleicher Stärke fordern; die einzelnen Faktoren aber, deren Produkt die Stärke der Doppelschicht ausdrückt (Stärke der Doppelschicht $= h \cdot \partial$; $h =$ Dichte der positiven Belegung, $\partial =$ Abstand der Belegungen) sind nach beiden Theorien verschieden. Nach der Leitungsstromtheorie, die an-

[1] E. WARBURG, WIED. Ann. **38**. 321. 1889; **41**. 1. 1890; Verhdlg. d. Phys. Ges. Berlin **17**. 25. 1898. — [2] G. MEYER, WIED. Ann. **45**. 508. 1892. — [3] W. NERNST, Beilage zu WIED. Ann. **58**. 1896. — [4] U. BEHN, WIED. Ann. **61**. 748. 1897. — [5] W. NERNST, Ztschr. f. Elektr. **4**. 286. 1898. — [6] G. MEYER, WIED. Ann. **53**. 846. 1894.

nimmt, daß der Polarisationsstrom im wesentlichen die Ausfällung der Ionen besorgt, ist h viel kleiner als nach der Ladungsstromtheorie, die den Polarisationsstrom lediglich zur Veränderung der Dichte der Belegungen dienen läßt. Nur letztere Theorie fordert, wie die Formulierung der Änderung der Oberflächenspannung durch die elektrostatischen Abstoßungskräfte der Doppelschicht zeigt, daß die Doppelschicht beim Maximum der Oberflächenspannung verschwindet; die Anschauung von WARBURG dagegen führt nicht zu der Folgerung, daß die zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierte Elektrode und der Elektrolyt dasselbe Potential besitzen. Sie wird somit den Tatsachen in diesem sehr wesentlichen Punkte besser gerecht, als die HELMHOLTZsche Theorie.

Zieht man diese Anschauungen zur Erklärung der Tropfelektrode heran, so erscheint letztere als Konzentrationskette



$$Hg \mid Hg_2^{\cdot\cdot} \text{ verd.} \mid Hg_2^{\cdot\cdot} \text{ konz.} \mid Hg \quad .$$

Denn das tropfende Quecksilber kann, wenn die Lösung nicht sehr reich an Salz ist, aus Mangel an Zeit sich nur viel unvollkommener mit Quecksilbersalz umgeben, als es die ruhende Quecksilberfläche vermöge ihres Kondensationsvermögens tut. Für die elektromotorische Kraft von 0,8 Volt aber, die eine mit verdünnter Schwefelsäure hergestellte Tropfelektrode aufweist, berechnet sich eine 10^{27}-mal höhere Konzentration der Merkuroionen an der ruhenden als an der tropfenden Elektrode. Man kann nun eine solche Lösung mit ziemlicher Annäherung als ca. 0,000001-normal in bezug auf Merkuroionen annehmen. Daraus berechnet sich an der unteren Quecksilberfläche eine Konzentration des Quecksilbersalzes, die in Wirklichkeit unmöglich ist.

Die Schwierigkeiten, die sich hier einstellen, fallen weg, wenn man die chemische Theorie der Polarisation, wie sie in den WARBURG-MEYERschen Ausführungen enthalten ist, ergänzt durch Heranziehung der osmotischen Theorie der Stromerzeugung, die von NERNST entwickelt ist.[1] Wie die auf Grund dieser Theorie aufgestellten Formeln ein vollkommenes Bild geben von der Stromerzeugung im galvanischen Element, so gestatten sie auch die Polarisationserscheinungen in einfacher Weise zu berechnen, so lange als an der Elektrode eine ganz bestimmte Art von Ionen in Lösung geht oder ausfällt. Ändert man in dem Ausdruck

$$e = R\,T \log \frac{P}{p} \quad ,$$

der die Potentialdifferenz Quecksilber/Elektrolyt wiedergibt, die Größe p (= Konzentration der Merkuroionen), indem man durch den polarisierenden Strom an der Kathode die in minimaler Menge vorhandenen Merkuroionen ausfällt, so ändert sich dadurch die Potentialdifferenz und damit gemäß der HELMHOLTZschen Auffassung die Oberflächenspannung des Quecksilbers. *Diese erscheint nur abhängig von der Konzentration der dem Metall entsprechenden Kationen.*

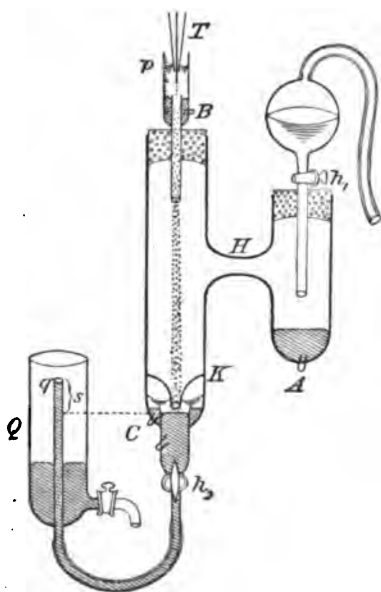
Wendet man diese Anschauungen auf den Fall der Tropfelektrode an, so gelangt man zu folgender Deutung des Vorganges. Die Tropfenbildung bedingt die Entstehung immer neuer Trennungsflächen zwischen Quecksilber und Elektrolyt, sowohl an der sich vorwölbenden Spitze wie an dem fallenden Tropfen. Infolge des enorm niedrigen Lösungsdruckes des Quecksilbers müssen sich zur Herstellung des Gleichgewichts Merkuroionen aus der umgebenden Lösung auf den Tröpfchen niederschlagen und diese so an Merkuroionen verarmen. Gleichzeitig

[1] W. PALMAER, Ztschr. f. phys. Chem. **36**. 664. 1901. W. NERNST, Beilage zu WIED. Ann. **58**. 1896.

tritt eine Anreicherung von Quecksilbersalz an der ruhenden Quecksilberfläche auf, indem der fallende Tropfen vermöge seiner elektrischen Doppelschicht Chlorionen nach unten transportiert und dort zur Herstellung des Gleichgewichts die äquivalente Menge Quecksilber in Lösung geht. Der Effekt des Vorganges ist mithin ein Überführen von Merkurosalz von der tropfenden zur ruhenden Elektrode, und die daraus resultierende elektromotorische Kraft wird ausgedrückt durch die für Konzentrationsketten gültige Formel

$$e = R T \log \frac{x}{p} \quad ,$$

worin x die Konzentration der Merkuroionen an der Tropfelektrode, p an der großen Quecksilberfläche bedeutet. Die Richtung des Stromes ist von dem Verhältnis von $x:p$ abhängig. Solange die Konzentration der Merkuroionen höher als ca. 10^{-19} normal ist, ist $P < p$ und damit auch $x < p$; e bekommt einen negativen Wert, d. h. der Strom fließt in der Lösung von der tropfenden zur ruhenden Elektrode. Wird umgekehrt $P > p$, wie es z. B. in einer konzentrierten Cyankaliumlösung infolge der Bildung von komplexen quecksilberhaltigen Ionen der Fall ist, so muß sich die Stromrichtung umkehren. Der Versuch bestätigt diese Annahme. Die Bildung einer Doppelschicht muß nach dieser Vorstellung im idealen Falle so lange erfolgen, bis $x = p$ geworden ist; in diesem Punkte wäre die HELMHOLTZsche Annahme erfüllt, daß das tropfende Quecksilber keine Potentialdifferenz gegenüber der Lösung aufweist.



Figur 264.

In der Tat läßt sich nach einer neueren Mitteilung von W. PALMAER[1] dieser Punkt dadurch erreichen, daß man Quecksilber in eine mit bestimmten Mengen Merkurisalz versetzte Cyankaliumlösung abtropfen läßt. Innerhalb enger Konzentrationsgrenzen ändert der Tropfstrom dann seine Richtung und man nähert sich dem absoluten Nullpunkte bis auf einige Zehntel Millivolts. Eine Dezinormalelektrode zeigt gegenüber Quecksilber in dieser „Nulllösung" eine elektromotorische Kraft von — 0,572 Volt. In dieser Zahl darf man wohl das bisher zuverlässigste Ergebnis der Tropfelektrodenmethode sehen, dessen Gültigkeit allerdings noch von gewissen theoretischen Voraussetzungen abhängig bleibt. Denn es ist von vornherein anzunehmen, daß man durch chemische Mittel (Veränderung der Ionenkonzentration) jenen Nullpunkt leichter erreichen kann als durch den Vorgang des Tropfens selbst, bei dem schließlich durch Diffusion ebensoviele Quecksilberionen an die Tropfelektrode zuwandern als dort ausgefällt werden.

Eine sehr gute qualitative Bestätigung der NERNSTschen Theorie der Tropfelektroden wurde von W. PALMAER[2] auf elektrochemischem und auf chemischem Wege erbracht. Er zerlegte den die Tropfelektrode umgebenden Elektrolyt, um die Diffusionsstörungen nach Möglichkeit auszuschalten, in zwei nur durch ein enges Rohr miteinander verbundene Teile (Figur 264). In der Figur 264 be-

---

[1] W. PALMAER, Ztschr. f. Elektr. **9.** 754. 1903. — [2] W. PALMAER, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 265. 1898; **28.** 257. 1899; siehe auch G. MEYER, WIED. Ann. **67.** 433. 1899.

deutet T die Spitze der Tropfelektrode, die dieselbe umgebende Flüssigkeit ($^1/_{10}$ gesättigte Kalomellösung) kommuniziert nur durch das enge Verbindungsrohr mit der Hauptmenge der Flüssigkeit in dem Glasgefäß H. Bei B befindet sich Quecksilber, das durch einen eingeschmolzenen Platindraht mit dem Quecksilber A in der Hilfselektrode verbunden werden kann. Während A und B vor dem Beginn des Tropfens keinen Potentialunterschied an einem eingeschalteten Quadrantelektrometer erkennen lassen, wird während des Tropfens A um zirka 0,15 Volt gegen B positiv. Durch eine geeignete Änderung des Apparats läßt sich auch die betropfte Elektrode gegen A messen. A wird jetzt negativ gefunden, d. h. der Versuch zeigt eine Konzentrationszunahme an der betropften Elektrode an. Um auf chemischem Wege die Konzentrationsänderungen nachzuweisen, konstruierte PALMAER eine besonders wirksame Tropfelektrode durch Vereinigung von ca. 100 einzelnen Strahlrohren, aus welchen Quecksilber unter einem Drucke von ca. 5 Atmosphären ausgepreßt wurde. Diese Vorrichtung gestattet die Verwendung einer so konzentrierten Merkurosalzlösung (ca. 0,005 fach normal), daß die Konzentrationsverschiebungen des Merkuro- und des Salpetersäureanions noch durch die Schwefelwasserstoff- bezw. Indigoreaktion kolorimetrisch nachweisbar waren. Auch hier stehen die beobachteten Konzentrationsänderungen in Einklang mit der aus der Theorie sich ergebenden Stromrichtung.

Auch andere bei Tropfelektroden gemachte Beobachtungen lassen sich nach der osmotischen Theorie ohne Schwierigkeiten deuten. Der Umkehr des Tropfenstromes durch Cyankaliumlösung ist oben schon gedacht worden. Hierhin gehört ferner das Ausbleiben eines Stromes, wenn Quecksilber in Merkuronitratlösung tropft. Infolge der großen, an den Ionen haftenden Elektrizitätsmengen sind die von einer Tropfelektrode hervorgebrachten Konzentrationsverschiebungen so minimal, daß sie nur nachweisbar werden, wenn bereits die Anfangskonzentration sehr gering ist. Eine unpolarisierbare Elektrode, wie sie Quecksilber/Merkuronitrat darstellt, kann also keinen Strom liefern. In gleicher Weise finden durch Berücksichtigung der Ionenkonzentration die abnormen bei tropfenden Amalgamen von PASCHEN[1], G. MEYER[2] u. a. beobachteten Verhältnisse ihre Erklärung.

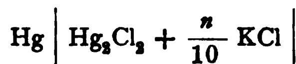
Erscheint somit die Frage der Tropfelektroden durch Anwendung der osmotischen Theorie endgültig gelöst, so ist andererseits hervorzuheben, daß letztere zurzeit durchaus nicht alle Erscheinungen auf kapillarelektrischem Gebiete zu erklären vermag. Die oben für die HELMHOLTZsche Theorie hervorgehobenen Schwierigkeiten bleiben vielmehr zum großen Teil fortbestehen. Dies macht es wahrscheinlich, daß außer den elektrischen Kräften, die die osmotische Theorie berücksichtigt, noch andere, sekundäre Faktoren die Oberflächenspannung beeinflussen, die sich zurzeit noch der Berechnung entziehen.

Einen von den kapillarelektrischen Methoden prinzipiell verschiedenen Weg zur Ermittelung der absoluten Potentiale zwischen Metallen und Lösungen hat neuerdings J. BILLITZER[3] eingeschlagen. Geht man von der HELMHOLTZschen Theorie der Doppelschichten aus, so folgt, daß ein in einer Flüssigkeit befindliches Metallteilchen, je nachdem es mit dem positiven oder negativen Teile der Doppelschicht belegt ist, unter dem Einfluß eines Potentialgefälles nach der Kathode bezw. nach der Anode verschoben werden muß. Diese Bewegungsrichtung muß sich umkehren, sobald die Doppelschicht sich umkehrt und sie muß gleich Null werden, wenn die Doppelschicht verschwindet, das Metallteilchen elektrisch neutral ist. Diese Bewegungserscheinungen lassen sich in der Tat, wie

---

[1] F. PASCHEN, WIED. Ann. 41. 193. 1900; 43. 570. 1891. — [2] G. MEYER, ibid. 53. 845. 1894; 67. 433. 1899. — [3] J. BILLITZER, Ztschr. f. Elektr. 8. 638. 1902; Ann. d. Phys. 11. 902. 1903.

BILLITZER gezeigt hat, an feinen, pendelartig aufgehängten Metallfäden oder besser an kolloidal gelösten, d. h. schwebenden Metallteilchen verfolgen. Erstere zeigen unter dem Einfluß einer Spannung von 72 und mehr Volts Ablenkungen, die mikroskopisch beobachtet werden können, während die Verschiebung der kolloidal suspendierten Metallteilchen nach der Kathode bezw. Anode erkannt werden kann, wenn man die betreffenden Lösungen im U-Rohre mit anderen gleichkonzentrierten Lösungen überschichtet. Erzeugt man nun durch bestimmte Zusätze eine Beeinflussung bezw. Umkehr der Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung, so gibt der Sinn des Ausschlags bezw. die Wanderung des Kolloids Aufschluß über den Sinn der Potentialdifferenz Metall : Lösung. Bringt man z. B. in eine schwach saure kolloidale Platinsuspension, in die man, um das Platin mit Sauerstoff zu beladen, Sauerstoff eingeleitet hat, wechselnde Mengen verschiedener Oxydationsmittel hinein, so tritt bei Zusatz bestimmter Mengen auf dem Metall statt der ursprünglichen positiven eine negative Ladung auf, das Metall wandert zur Anode. Durch Interpolation läßt sich der Umkehrpunkt ziemlich genau feststellen; seine Lage ergibt sich durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Dezinormalelektrode und dieser „Nullelektrode". Als absolutes Potential der Dezinormalelektrode



$$Hg \left| Hg_2Cl_2 + \frac{n}{10} KCl \right|$$

wurde so aus Messungen am Platin, Gold, Palladium, Silber, Quecksilber und passiviertem Eisen übereinstimmend + 0,125 Volt gefunden, ein Wert, der von den auf kapillarelektrischem Wege bezw. mittels der Tropfelektroden ermittelten (— 0,572 Volt) um ca. 0,69 Volt abliegt. Von den Bedenken gegen letztere Zahlen ist oben die Rede gewesen; aber auch eine Kontrolle der von BILLITZER gefundenen Zahlen auf einem unabhängigen Wege erscheint unerläßlich, bevor man die fundamentale Frage nach dem Zustandekommen und den absoluten Werten der elektrischen Potentialdifferenz als endgültig gelöst ansehen kann.[1]

Bei diesem Stande der Angelegenheit hat für praktische Zwecke (Bestimmung von Zersetzungsspannungen u. s. w.), bei denen es nicht auf die absoluten Werte ankommt, die Wahl eines willkürlichen, experimentell gut definierten Nullpunktes Aufnahme gefunden. Als solcher empfiehlt sich aus verschiedenen Gründen die von NERNST[2] vorgeschlagene Wasserstoffelektrode: H_2 | norm. $H_2SO_4 = 0$. Auf letzteren Wert bezogen, hat die Kalomelelektrode die elektromotorische Kraft $\varepsilon_h = -0{,}283$ und ebenso sind bei Benutzung dieser Potentialzählung die übrigen in der Tabelle p. 855 gegebenen Werte um 0,277 Volt zu erhöhen bezw. zu verkleinern.

Potentialdifferenzen zwischen Metallen. Wie für die im Vorstehenden besprochenen absoluten Potentiale, bestehen auch für die an der Berührungstelle zweier Metalle sich ausbildenden Potentialdifferenzen teils experimentelle, teils theoretische Schwierigkeiten, die in einwandfreier Weise bisher nicht gelöst werden konnten. Einmal ist es die Mitwirkung der die Metalle umgebenden Gase bezw. der als Elektrolyt wirkenden Oberflächenschichten, die die Resultate trübt. Versuche von EXNER[3], BROWN[4], SCHULZE-BERGE[5] u. a. zeigen, daß die Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen in hohem Maße abhängig ist

[1] Während der Drucklegung dieses Artikels sind weitere interessante Beiträge des Verfassers zu dieser Frage erschienen (Ztschr. f. phys. Chem. **48.** 513 u. 542. 1904), auf welche hier nur verwiesen werden kann. — [2] W. NERNST, Ztschr. f. Elektr. **7.** 254. 1901. — [3] F. EXNER, Wien. Akad. Ber. 1879. II. 307. — [4] J. BROWN, Phil. Mag. **6.** 142. 1878. — [5] F. SCHULZE-BERGE, Über die Elektrizitätserregung beim Kontakt von Metallen und Gasen, Inaug.-Diss. Berlin 1880.

von der umgebenden Gasatmosphäre, und zwar auch in solchen Fällen, wo von einer chemischen Einwirkung der betreffenden Gase auf das Metall nichts zu bemerken ist. So fand z. B. SCHULZE-BERGE, daß Wasserstoff die Metalle in sehr ungleicher Weise erregt: das Platin stark, Gold kaum merklich positiv und Messing bei verschiedenen Versuchen qualitativ verschieden. Platin, das in einer Wasserstoffatmosphäre verweilt hatte, zeigte gegen eine mit atmosphärischer Luft umspülte Platinplatte eine Potentialdifferenz von 0,214 Daniells. Es läßt sich deshalb auch bei den Versuchen, welche in einem nach Möglichkeit von Gas- und Feuchtigkeitsspuren befreiten Vakuum ausgeführt worden sind, nicht der Einwand abweisen, daß die Resultate durch minimale Oberflächenschichten in nicht kontrollierbarer Weise beeinflußt sind und man muß annehmen, daß die bei derartigen Versuchen ermittelten Zahlen nicht die wahren Einzelpotentiale, sondern eine Summe von Einzelpotentialen darstellen, die einem mehr oder weniger unbestimmten, von den Versuchsverhältnissen abhängigen elektrochemischen Vorgang entspricht. Das lassen in der Tat die Differenzen zwischen den Zahlenreihen verschiedener Beobachter, von denen hier R. KOHLRAUSCH[1], HANKEL[2], GERLAND[3] und CLIFTON[4] genannt seien, deutlich erkennen und aus besonderen Versuchen von Q. MAJORANA[5], J. BROWN[6] und E. WARBURG[7] geht mit Sicherheit hervor, daß im wesentlichen die Anwesenheit von Elektrolythäutchen das Auftreten von Potentialdifferenzen in der Größenordnung von einem Volt bedingt. Es kommt dazu, daß auch physikalische Einflüsse[8], wie die mechanische Behandlung der Oberflächen, der Druck, unter dem die sich berührenden Metalle stehen, Härtung, Temperaturerhöhung und Änderung des Gasdruckes, das Resultat beeinflussen. Man wird den nach der Kondensatormethode gefundenen Werten deshalb nur einen qualitativen Charakter zuerkennen, bezw. die Zahlen als die Summe mehrerer Potentialsprünge deuten.

Die mit der Benutzung des Kondensators verbundenen Fehlerquellen vermeidet eine von HALLWACHS[9] angegebene Methode, bei welcher sich die Kontaktpotentiale durch Beobachtungen am Quadrantelektrometer ergeben und durch Verwendung von kleinen Metallflächen eine größere Genauigkeit und Unabhängigkeit von zufälligen Einflüssen erzielt wird. Die Metalle, deren Potentialdifferenz bestimmt werden soll, werden nacheinander als Nadeln eines in Doppelschaltung befindlichen Quadrantelektrometers benutzt. Es ergibt sich so zunächst die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadrant und hieraus indirekt auch die elektrische Differenz zwischen den verschiedenen Metallen. So wurde gefunden

$$Zn \mid Cu = 0{,}843 \quad , \quad Cu \mid Ag = 0{,}178 \quad , \quad Zn \mid Pt = 1{,}06 \text{ Volt.}$$

Der Einfluß der oberflächlichen Oxydation auf das elektrische Verhalten der frisch gereinigten Metalle macht sich natürlich auch bei dieser Methode geltend: so ging z. B. die Potentialdifferenz einer frisch gereinigten Aluminiumnadel gegen die Quadranten allmählich von 0,94 Volt auf 0,1 Volt herunter.

Das der HALLWACHSschen Methode zugrunde liegende Prinzip — die elektrische Erregung verschiedener in dieselbe abgeleitete metallische Hülle gebrachten Metalle — ist Gegenstand einer Diskussion[10] zwischen F. EXNER und HALLWACHS gewesen. EXNER glaubte durch Versuche nachgewiesen zu haben,

---

[1] R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **88.** 472. 1853. — [2] W. HANKEL, ibid. **115.** 57. 126. 1864. — [3] E. GERLAND, ibid. **133.** 513. 1868. — [4] W. CLIFTON, Proc. Roy. Soc. **26.** 299. 1877; Beibl. **1.** 568. 1877. — [5] Q. MAJORANA, Nuov. chim. [4] **12.** 196. 1900. — [6] J. BROWN, Phil. Mag. (6) **5.** 591. 1903. — [7] E. WARBURG, Sitzber. d. Akad. d. Wiss. **26.** 850. 1904. — [8] E. MUSSAY, Phil. Mag. (5) **45.** 398. 1898. — [9] W. HALLWACHS, WIED. Ann. **29.** 7. 1886. — [10] F. EXNER, Wien. Ber. **76.** 551. 1882; WIED. Ann. **32.** 53. 515. 1887. W. HALLWACHS, WIED. Ann. **32.** 64. 1887. W. v. ULJANIN, ibid. **30.** 699. 1887; **33.** 238. 1888.

daß ein mit der Erde verbundener Metallkörper unter Umständen eine Ladung, wie sie von der Kontakttheorie gefordert wird, nicht aufweist und zwar sollte dies aus Beobachtungen hervorgehen, bei welchen die Ladung eines isolierten, vorher zur Erde abgeleiteten Körpers durch Kapazitätsänderung nicht erkennbar gemacht werden konnte. Dem Ausbleiben der elektrischen Ladungen entnahm EXNER ein entscheidendes Argument gegen die Berechtigung der Kontakttheorie. Von HALLWACHS ist indes in Übereinstimmung mit ULJANIN[1] und W. THOMSON[2] das Auftreten dieser elektrischen Ladungen bei geeigneter Anordnung der Hüllenversuche nachgewiesen und eine Kritik der EXNERschen Versuche gegeben worden, in der theoretische und experimentelle Möglichkeiten erörtert werden, die die EXNERschen Ergebnisse beeinflußt haben könnten. Es geht daraus hervor, daß sich diese Tatsachen nicht in Widerspruch mit der Kontaktheorie befinden.

Schließlich hat man in thermoelektrischen Erscheinungen einen Weg zur Bestimmung von Metallkontaktpotentialen zu finden geglaubt. Macht man nämlich mit EDLUND und LE ROUX die Annahme, daß beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch eine Lötstelle nur an letzterer eine elektrische Arbeitsleistung stattfindet, mithin PELTIER-Effekt und elektrische Arbeit gleich zu setzen sind, so ergibt sich aus der Messung des PELTIER-Effekts unmittelbar die Potentialdifferenz der sich berührenden Metalle. EDLUND[3] hat solche Messungen unter Anwendung eines metallenen Differentialluftthermometers ausgeführt und die Versuche so angeordnet, daß lediglich die PELTIER-Wärme an der Verschiebung eines Flüssigkeitsindex zur Wahrnehmung kam, die im Stromkreise entstehende JOULEsche Wärme dagegen sich in ihrer Wirkung aufhob. Kalorimetrische Bestimmungen des PELTIER-Effekts liegen von LE ROUX[4] und von JAHN[5] vor. Ersterer gibt folgende Zahlen als die wahren Potentialdifferenzen zwischen Metallen an:

Sb | Cu = 0,0055 Daniells, Fe | Cu = 0,0028 Daniells,

Cd | Cu = 0,00055 „ Zn | Cu = 0,0004 „

Bi | Cu = — 0,0218 Daniells.

Zu diesen Zahlen ist zu bemerken, daß sie — aus den oben erörterten Gründen — gar keine Beziehungen aufweisen zu den mittels der Kondensator- bezw. Quadrantelektrometermethode ermittelten Werten. Während sich nach jenen Methoden Spannungen bis zu fast ein Volt ergeben, steigen obige Zahlen im Maximum bis zu einigen Hundertstel Volt an, bleiben aber zum größten Teil erheblich darunter. Der Zeichenwechsel bei dem Paar Bi | Cu bedeutet, daß hier die Spannung beim Übergang vom Wismut zum Kupfer steigt, bei den vorhergehenden Kombinationen ist es umgekehrt.

Die theoretische Grundlage[6] dieser Methode zur Bestimmung der Kontaktpotentiale erweist sich indes bei näherer experimenteller Prüfung nicht haltbar: die EDLUNDsche Annahme fordert, daß Proportionalität besteht zwischen den Wärmeströmungen an den Kontaktstellen und den elektromotorischen Kräften der Thermoströme. Diese Proportionalität findet aber nicht bezw. nur annähernd statt, und es ist hieraus zu entnehmen, daß die thermoelektrischen Phänomene ihre Quelle nicht nur im Kontakt, sondern auch in den Metallen selbst haben.

Mit welchem Anteil aber sich die Kontaktstellen an der elektromotorischen Kraft beteiligen, ist nicht bekannt; deshalb läßt sich zurzeit auch nichts darüber aussagen, wie weit jene Zahlen den wirklichen Werten der Kontaktpotentiale nahekommen.

---

[1] W. v. ULJANIN, WIED. Ann. **30**. 669. 1887. — [2] W. THOMSON, Rep. Brit. Assoc. 1890. p. 728. — [3] E. EDLUND, POGG. Ann. **143**. 404. 1871. — [4] F. P. LE ROUX, Ann. Chim. Phys. (4) **10**. 201. 1867. — [5] H. JAHN, WIED. Ann. **34**. 755. 1888. — [6] Vgl. auch das Kapitel „Thermoelektrizität“ in diesem Handbuch.

Betreffs der Kontaktpotentiale zwischen Flüssigkeiten von verschiedenen Ionenkonzentrationen muß hier auf die Theorie der Flüssigkeitsketten (s. den Artikel „Theorie der galvanischen Elemente" in diesem Handbuche) verwiesen werden. Es sei hier nur angeführt, daß der Versuch in Übereinstimmung mit der von NERNST und PLANCK auf Grund der Dissoziationstheorie entwickelten Theorie sehr kleine elektromotorische Kräfte für diese Kontaktstellen ergibt, die etwa von derselben Größenordnung sind wie die von EDLUND für die Metalle berechneten Werte.

Somit erscheint die Frage nach dem Sitze der elektromotorischen Kräfte bei der Vereinigung mehrerer Kontaktstellen, wie sie in galvanischen Kombinationen vorliegt, vollständiger gelöst als die nach der absoluten Größe dieser Einzelpotentiale. Auch in betreff der primären Ursache der Elektrizitätserregung bleibt, wie oben dargelegt, eine gewisse Verschiedenheit der Auffassungen bestehen, in welcher sich der ursprüngliche Gegensatz zwischen der Kontakt- und der chemischen Theorie noch erkennen läßt.

Elektrolyse und Ionenwanderung.

Von R. LUTHER.

Allgemeines und Geschichtliches.

Im Jahre 1800 beobachteten NICHOLSON und CARLISLE[1], daß, wenn Wasser in einen elektrischen Stromkreis eingeschaltet wird, an den in das Wasser eintauchenden Zuleitungsdrähten mannigfache chemische Vorgänge stattfinden. Diese Versuche wurden dann vielfach wiederholt und abgeändert und es zeigte sich als allgemeine Tatsache, daß, wenn ein elektrischer Strom durch einen chemisch zusammengesetzten, leitenden durchsichtigen Körper hindurchgesandt wird, an der Ein- bezw. Austrittsstelle des Stromes chemische Vorgänge stattfinden, die formell stets als eine primär erfolgende chemische Zerlegung des Körpers, mit eventuellen sekundären Folgereaktionen aufgefaßt werden können. Handelt es sich um eine Lösung, so tritt gleichzeitig im Innern eine Verschiebung der Bestandteile des gelösten Stoffes teils in der Richtung des positiven, teils in der Richtung des negativen Stromes ein.

Man bezeichnet nach dem Vorgange von FARADAY[2] die Zerlegung zusammengesetzter Stoffe durch den elektrischen Strom mit dem Ausdruck Elektrolyse, die zusammengesetzten Stoffe selbst, welche durch den Strom zerlegt werden, Elektrolyte. Die Leitung des Stromes in Elektrolyten nennt man elektrolytisch, im Gegensatz zu der metallischen, die ohne chemische Veränderung erfolgt. „Die Flächen, welche die Ausdehnung der zersetzbaren Substanz in der Richtung des Stromes begrenzen", bezeichnet man nach FARADAY mit „Elektroden". Die Elektroden bestehen meist aus einer metallisch leitenden Substanz, doch kann auch Büschellicht bezw. Funkenentladung die Rolle von Elektroden übernehmen.[3] Von den beiden Elektroden, die zu einer Elektrolyse erforderlich sind, nennt man diejenige, durch welche der positive Strom in den Elektrolyten eintritt bezw. der negative austritt, die also mit dem positiven (Kupfer-)Pole einer galvanischen Batterie oder Dynamomaschine verbunden ist, Anode, diejenige, durch welche der positive Strom aus dem Elektrolyten austritt bezw. der negative in den Elektrolyten eintritt, die also mit dem negativen (Zink-)Pole eines Generators verbunden ist, Kathode. Die Bestandteile, in welche der Elektrolyt durch den Strom zerlegt wird, welche hierbei nach den Elektroden „wandern" und

[1] W. NICHOLSON u. A. CARLISLE, GILB. Ann. 6. 340. 1800. Noch früher hatten VAN TROOSTWYK und DEIMANN Wasser durch einen Funkenstrom zerlegt. GRENS Journ. 2. 130. 1790. — [2] M. FARADAY, Experim. Unters. VII. § 662 ff., § 824 ff. — [3] M. FARADAY, ibid. V. § 462. J. GUBKIN, WIED. Ann. 32. 114. 1887.

dort „ausgeschieden werden", bezeichnet FARADAY mit dem Ausdruck „Ionen" und nennt Kation den Bestandteil, der nach der Kathode, Anion den Bestandteil, der nach der Anode „wandert" und hier „ausgeschieden wird". Unter Umständen können die ausgeschiedenen Ionen mit dem Elektrodenmaterial bezw. den Elektrolyten sekundär reagieren und es treten dann an den Elektroden nicht die Ionen selbst, sondern deren Umsetzungsprodukte auf. Diese Erscheinung bezeichnet FARADAY[1] mit dem Ausdruck sekundäre Elektrolyse.

Der Begriff Ion ist bei FARADAY wesentlich verschieden, von dem, wie er jetzt üblich ist, denn bei FARADAY sind z. B. die Ionen des Bleichlorids metallisches Blei und gewöhnliches Chlor, während nach der jetzigen Auffassung Bleiion von der gleichen Menge metallischen Bleies sich durch einen bestimmten sehr großen Gehalt an positiver Elektrizität, Chlorion von gewöhnlichem Chlor durch einen sehr großen Gehalt an negativer Elektrizität unterscheidet. Während nach FARADAY bei der Elektrolyse des geschmolzenen Bleichlorids die Ionen an den Elektroden nur „erscheinen" bezw. „ausgeschieden" werden, faßt man jetzt die Vorgänge an den Elektroden so auf, daß Bleiion unter Abgabe seiner positiven Ladung an die Elektrode in neutrales Blei übergeführt und als solches ausgeschieden wird, ebenso wie an der anderen Elektrode gleichzeitig Chlorion zu neutralem Chlor entladen wird. Allgemein kann die Umwandlung eines neutralen Stoffes in ein gleichzusammengesetztes Ion und umgekehrt nur unter gleichzeitiger Zufuhr von positiver oder negativer Elektrizität erfolgen.

Entgegen der heute üblichen Auffassung betrachtete ferner FARADAY unter dem Einfluß der BERZELIUSschen Salztheorie bei den Salzen der Sauerstoffsäuren das Metalloxyd und das Säureanhydrid, als Ionen des Salzes. Der Widerspruch der durch diese Auffassung mit dem weiter unten zu besprechenden FARADAYschen elektrolytischen Gesetz entsteht, wurde durch DANIELL aufgedeckt, der die auch heute übliche Formulierung als einzig konsequent bewies. Danach ist in Salzen das Metall Kation, der Säurerest Anion.

Um die Wandlungen, welche der Begriff des Ions seit FARADAY erfahren hat, besser zu verstehen, ist ein kurzer Überblick über die geschichtliche Entwickelung der Vorstellungen über Elektrolyse am Platze.[2]

Unmittelbar nach der Entdeckung von NICHOLSON und CARLISLE begann eine Zeit sehr regen Interesses an den elektrolytischen Erscheinungen. Das Typische des Chemismus der zahlreichen beobachteten Tatsachen wurde von zwei verschiedenen Gesichtspunkten aufgefaßt. RITTER und insbesondere GROTTHUS betonten als das Charakteristische den Umstand, daß bei der Elektrolyse an der Anode stets eine Oxydationswirkung, an der Kathode eine Reduktionswirkung auftritt. GROTHUSS konnte zeigen, daß auch in den Fällen, wo keine sinnfällige Oxydations- bezw. Reduktionswirkung auftritt, doch auf chemischem Wege sich nachträglich die Entstehung eines Oxydations- bezw. Reduktionsmittels nachweisen ließ. Andere Forscher — unter diesen sind insbesondere DAVY, BERZELIUS und HISINGER zu nennen — sahen das Typische der Elektrolyse in der Zerlegung des Elektrolyten in seine Bestandteile. Für sie war z. B. das Auftreten von Schwefelsäure und Natronlauge bei der Elektrolyse von Natriumsulfat eine Erscheinung, die zu demselben Typus gehörte, wie das Auftreten von Sauerstoff und Wasserstoff bei der Elektrolyse von Wasser. Erst viel später im Jahre 1839 gelang es DANIELL[3], beide Auffassungen zu vereinigen und mit dem FARADAYschen Gesetz in Einklang zu bringen.

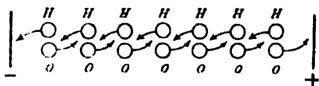
Große Schwierigkeiten für das Verständnis der Theorie der Elektrolyse bereitete allen Forschern zunächst die Tatsache, daß die Zersetzungsprodukte des

---

[1] M. FARADAY, l. c. VII. § 742 ff. — [2] Vgl. die vorzügliche historisch-kritische Darstellung bei W. OSTWALD, Elektrochemie (Leipzig, Veit & Co.). — [3] J. F. DANIELL, Phil. Trans. Roy. Soc. **1839.** 97; **1840.** 209; **1844.** 1.

Elektrolyten nur an den Elektroden erschienen, ohne daß hierbei der Elektrolyt im Inneren eine Änderung erlitten zu haben schien. Da die Zersetzungsprodukte, z. B. Wasserstoff und Sauerstoff, zudem auch in sehr langen Elektrolytsäulen momentan bei Stromschluß erschienen, so mußte die Fortbewegung mindestens des einen der Gase mit unendlicher Geschwindigkeit durch den Elektrolyten hindurch erfolgt sein.

Die Erklärung dieser Erscheinungen wurde von GROTHUSS[1] gegeben und seine Theorie hat mit gewissen Modifikationen bis auf den heutigen Tag ihre Gültigkeit behalten. Sie nimmt an, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ersterer positiv, letzterer negativ geladen wird. Werden in eine Wassersäule eine positiv und eine negativ geladene Elektrode eingetaucht, so zieht die negative Elektrode das ihr benachbarte Wasserstoffatom an, dessen Sauerstoff sich mit dem Wasserstoffatom des nächstfolgenden Wasserteilchens verbindet u. s. w., so daß am Ende der Säule ein Sauerstoffatom frei wird, welches von der positiven Elektrode angezogen wird. Die Figur 265 stellt schematisch die Vorgänge bei der Zerlegung des ersten Wassermoleküls dar. Während der Elektrolyse findet im Innern ein dauernder Austausch der Bestandteile des Wassers statt.



Figur 265.

Dementsprechend sind nach GROTHUSS die Vorgänge an der einen Elektrode vollkvmmen unabhängig von denen an der anderen. Bei der Elektrolyse mehrerer aneinander grenzender Elektrolyte kommt für die Elektrodenvorgänge nur die Natur der unmittelbar an die fragliche Elektrode grenzenden Lösung in Betracht.

Über die Frage, ob sich die Bestandteile des Wassers elektrisch oder unelektrisch ausscheiden, ebenso über die Frage, ob die Bestandteile des Wassers identisch mit den freien Gasen sind, spricht sich GROTHUSS nicht näher aus, ebensowenig, wie FARADAY dessen Entdeckung der „bestimmten elektrochemischen Aktion" der GROTHUSSschen Theorie den quantitativen Inhalt gab. Erst DANIELL scheint die heutige Auffassung gehabt zu haben, daß an den Elektroden die elektrisch geladenen Ionen unter Abgabe ihrer Elektrizität ausgeschieden werden.

DANIELL[2] verdanken wir auch die richtige Ermittelung der Ionen von Salzen der Sauerstoffsäuren. Aus der Tatsache, daß bei der Elektrolyse z. B. von $MgSO_4$ an der Kathode sowohl Wasserstoff wie MgO auftritt, während an der Anode neben Sauerstoff auch freie Schwefelsäure entsteht, schloß FARADAY, daß auch MgO ein Kation, H_2SO_4 bezw. SO_3 ein Anion sei. DANIELL wies nach, daß die Zerlegung in MgO und SO_3 äquivalent der Wasserstoff-Sauerstoffentwickelung ist, und daß letztere in genau dem gleichen Betrage auch in einem in denselben Stromkreis eingeschalteten Wasservoltameter eintritt. Derselbe Strom hätte also einmal sowohl Wasser- wie Magnesiumsulfat zersetzt, das andere Mal nur Wasser allein. Dies widerspricht dem FARADAYschen Gesetz und DANIELL löst den Widerspruch durch die Annahme, daß die Ionen des Magnesiumsulfats nicht MgO und SO_3, sondern Mg und SO_4 sind; jedoch werden sie nicht als solche unelektrisch ausgeschieden, sondern die unelektrischen Stoffe reagieren mit Wasser und bilden hierbei $MgO + H_2$ und $SO_4H_2 + O$.

Sehr klar betont HITTORF den Unterschied zwischen Ion und neutralem Stoff: wenn man mit DANIELL die elektrolytische Leitung wesentlicher den Ionen des im Wasser gelösten Elektrolyten zuschreibt, und den Elektrizitätstransport sich im GROTHUSSschen Sinne bewerkstelligt denkt, so kommt man bei Anwendung auf sehr verdünnte Lösungen, wo die Entfernung zweier Salzmoleküle groß gegen

[1] CH. v. GROTHUSS, Ann. de Chim. 58. 54. 1806. — [2] J. F. DANIELL, l. c.

absolute Größe derselben wird, notwendig zur Vorstellung, daß die Ionen einen großen Teil ihrer Fortbewegung unverbunden also frei ausführen. Wenn nun ein derartiges freies Kaliumteilchen trotzdem das umgebende Wasser nicht zersetzt, so muß es ganz andere Eigenschaften als gewöhnliches Kaliummetall haben; es muß mithin (wegen der gleichen Zusammensetzung) zwischen Kalium in Ionengestalt und metallischem Kalium ein ähnliches Isomerieverhältnis bestehen, wie z. B. zwischen rotem und gelbem Phosphor.[1]

Daß die Ionen wirklich elektrisch geladen sind, bezw. daß ihre Bewegung einem elektrischen Strome äquivalent ist, wurde wiederholt nachgewiesen: so von ERMAN[2] und später von R. KOHLRAUSCH[3], welche das Vorhandensein eines Potentialabfalles innerhalb eines stromdurchflossenen Elektrolyten bezw. seine magnetische Wirkung zeigten. CLAUSIUS[4] bewies sogar, daß die freien, elektrisch geladenen Ionen nicht bloß während der Wanderung bezw. Elektrolyse, sondern auch im Ruhezustande vorhanden sein müßten. Bekanntlich konnte ARRHENIUS[5] die CLAUSIUSsche Annahme in quantitativem Sinne dahin vervollständigen, daß die meisten gelösten Elektrolyte zu einem sehr beträchtlichen und experimentell bestimmbaren Grade in freie elektrisch geladene Ionen zerfallen sind.

Das Faradaysche Gesetz.

Im Jahre 1833 entdeckte FARADAY[6] das nach ihm benannte Gesetz „der bestimmten elektrochemischen Aktion". Im Anschluß an die oben mitgeteilte Entwickelungsgeschichte des Ionenbegriffs kann das FARADAYsche Gesetz am umfassendsten in folgende Gestalt gebracht werden:

Ein Äquivalent eines beliebigen Ions ist mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge (der Äquivalentladung) verbunden, welche unabhängig von der Natur des Ions, seiner Umgebung und sonstigen Umständen ist. Die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten erfolgt nur durch die Bewegung der Ionen.

Elektrodenvorgänge und Ionenreaktionen. Da die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten nur durch die Ionenbewegung erfolgt, dagegen in den Elektroden rein metallisch, so kann der Übertritt der Elektrizität von der Elektrode zum Elektrolyten bezw. in umgekehrter Richtung nur dadurch zustande kommen, daß hierbei eine entsprechende Menge eines neutralen Stoffes in Ionenzustand übergeht, oder umgekehrt eine bestimmte Menge Ionen ihre Ladung abgibt oder ändert. Eben in diesem Ladungs-, Entladungs- oder Umladungsvorgang besteht die elektrochemische Reaktion, die sich an den Elektroden abspielt und da die an einem Äquivalent haftende Elektrizitätsmenge unter allen Umständen dieselbe ist, so ist auch der chemische Elektrodenvorgang unter allen Umständen proportional der Elektrizitätsmenge, welche aus der Elektrode in den Elektrolyten getreten ist.

Der Satz, daß äquivalente Mengen verschiedener Ionen mit der gleichen Elektrizitätsmenge behaftet sind, ergibt sich als notwendige Folge des Gesetzes der chemischen Verbindungsgewichte und des Gesetzes der Konstanz der Elektrizitätsmengen. Wenn aus einem Äquivalent elektrisch neutralem metallischem Zink und einem Äquivalent ebenfalls elektrisch neutralen Chlor ein Äquivalent Chlorzink entsteht, so tritt bei der Vereinigung keine freie Elektrizität auf. Bei

---

[1] W. HITTORF, POGG. Ann. **106**. 337. 1859. — [2] P. ERMANN, GILB. Ann. **8**. 197. 1801. — [3] R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **97**. 397. 1856. — [4] R. CLAUSIUS, ibid. **101**. 338. 1857. — [5] SV. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **1**. 631. 1887. — [6] M. FARADAY, Experim. Unters. III. § 361 ff.; VII. § 662 ff.

der Elektrolyse verhält sich Zinkchlorid (geschmolzen oder in Wasser gelöst) aber so, als ob es aus positiv geladenem Zinkion und negativ geladenem Chlorion besteht. Die Ladungen der beiden Ionen müssen also entgegengesetzt und gleich sein. Wird elektrisch neutrales Zinkchlorid durch ebenfalls elektrisch neutrales Natriummetall zersetzt, so scheidet sich neutrales Zinkmetall aus, während ein Äquivalent Natriumchlorid entsteht, dessen Ionen Natriumion und Chlorion sind. Die am Äquivalentgewicht Natriumion haftende Elektrizitätsmenge muß genau gleich der des am Äquivalentgewicht Zink haftenden sein. Diese Schlußfolgerung kann beliebig ausgedehnt werden und man ersieht, daß, sofern für eine einzige Ionenart die unveränderliche Proportionalität zwischen Stoffmenge und Elektrizitätsmenge experimentell bewiesen ist, dieser Proportionalitätsfaktor für alle anderen Ionenarten mit demselben Grade der Genauigkeit gültig ist, mit welchem das Gesetz der chemischen Verbindungsgewichte und das Gesetz der Erhaltung der Elektrizitätsmenge gelten.[1]

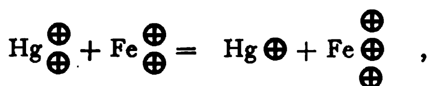
Polyvalente Stoffe. In einigen Fällen scheint die oben gegebene Formulierung des FARADAYschen Gesetzes vollständig zu versagen. Es sind Ionen bekannt, die bei gleicher Zusammensetzung bezw. gleichem Formelgewicht verschiedene Elektrizitätsmengen mit sich führen, so z. B. Ferro- und Ferriion, Cupro- und Cupriion, Merkuro- und Merkuriion, Manganat- und Permanganation. Verfolgt man die chemischen Umsetzungen derartiger Ionen, so findet man, daß bei analogen Reaktionen sich nur die Hälfte des Verbindungsgewichts von Merkuriion beteiligt, wo Merkuroion mit dem ganzen Verbindungsgewicht reagiert. Nach dem Gesetz der Erhaltung der Elektrizitätsmengen muß ein Formelgewicht Merkuriion genau die doppelte Elektrizitätsmenge im Vergleich zu Merkuroion mit sich führen. Da man die Mengen verschiedener Stoffe, die sich bei analogen Reaktionen z. B. der Salzbildung vertreten können, deren Äquivalente nennt, so ist das Äquivalentgewicht des Merkuroions ebenfalls doppelt so groß, wie das des Merkuriions und pro Äquivalent sind daher die Ladungen gleich. Daraus ergibt sich die elektrochemische Definition des Äquivalentgewichts: Formelgewicht, dividiert durch Anzahl der Äquivalentladungen.

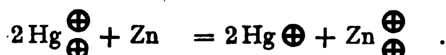
Aus dem obigen Beispiel ist zu ersehen, daß der Unterschied in der Elektrizitätsmenge, welche die gleiche Gewichtsmenge Merkuriion und Merkuroion unterscheidet, mit einem sehr großen Unterschiede im chemischen Verhalten Hand in Hand geht. Denn in gewissem Sinne unterscheiden sich Merkuriion von der gleichen Gewichtsmenge Merkuroion in der gleichen Richtung, wie letzteres von metallischem Quecksilber: nach obigem kann Merkuriion in Merkuroion ganz ebenso wie letzteres in metallisches Quecksilber nur durch Fortnehmen einer positiven bezw. Zufuhr einer negativen Ladung verwandelt werden.

Oxydations- und Reduktionsvorgänge. Chemisch bezeichnet man einen solchen Vorgang als Reduktion, den umgekehrten Vorgang — der mit Zufuhr positiver bezw. Fortnahme negativer Ladung erfolgt — als Oxydation. Die obigen Betrachtungen können ohne weiteres verallgemeinert werden und es ergibt sich, daß jeder Ladungswechsel eines Ions chemisch sich als Reduktion bezw. Oxydation darstellt, ebenso wie umgekehrt jeder Oxydations- bezw. Reduktionsvorgang elektrisch einem Ladungswechsel entspricht.[2] Dieser Ladungswechsel kann in verschiedener Weise zustande kommen. Es kann die Änderung dadurch bewirkt werden, daß gleichzeitig ein anderer Stoff seinen Ladungszustand ändert. Bezeichnet man die an einem *g*-Äquivalent haftende Elektrizitätsmenge mit ⊕ bezw. ⊖, so kann man die Reduktion von Merkuriion zu Merkuroion durch Ferroion bezw. Zinkmetall symbolisch durch folgende Formeln ausdrücken:

---

[1] Vgl. Sv. ARRHENIUS, Bih. Svensk. Vet. Ak. Handl. 8. Nr. 14. 1884. W. OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chem. II[1]. p. 584. — [2] W. OSTWALD, ibid. II[1]. p. 891.

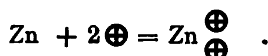




Wie ersichtlich, kann bei derartigen rein chemischen Vorgängen wegen der Konstanz der Elektrizitätsmengen ein Reduktionsvorgang nur örtlich und zeitlich zusammen mit einem äquivalenten Oxydationsvorgang stattfinden.

Eine andere Möglichkeit für das Zustandekommen der Ladungsänderung besteht darin, daß die Elektrizitätszufuhr durch die metallischen Elektroden erfolgt. In den obigen Symbolen ausgedrückt, würden z. B. die elektrolytische Oxydation von Jodion zu Jod bezw. von Zinkmetall zu Zinkion sich folgendermaßen darstellen:





Dementsprechend tritt bei Stromdurchgang an der Anode eine Oxydation, an der Kathode eine Reduktion ein.[1]

Wegen der Konstanz der Elektrizitätsmengen muß der Oxydationsvorgang an der Anode zeitlich mit dem äquivalenten Reduktionsvorgang an der Kathode zusammenfallen, die beiden Vorgänge sind indes örtlich getrennt und auf die Nachbarschaft der Elektroden beschränkt. Das Charakteristische dieser örtlichen Trennung betonte zuerst RITTER.

Sekundäre Elektrolyse. Wegen diesen Äquivalenzbeziehungen muß das FARADAYsche Gesetz, sofern es sich auf die Elektrodenvorgänge bezieht, seine strenge Gültigkeit behalten, auch wenn die primär an den Elektroden durch Ladungswechsel entstehenden Stoffe sekundär rein chemisch mit ihrer Umgebung reagieren. Da FARADAY selbst entgegengesetzter Ansicht war[2] und auch in der heutigen Literatur sich mancherlei nicht ganz hypothesenfreie Anschauungen vorfinden über die Möglichkeit, ohne weiteres primäre und sekundäre Elektrodenvorgänge zu unterscheiden, so mag auf diesen Punkt etwas näher eingegangen werden.

Angenommen, es werde eine Lösung elektrolysiert, welche gleichzeitig Salze von Zink, Kupfer und Silber enthält. Solange die Stromdichte an der Kathode eine gewisse (von den Versuchsbedingungen abhängige) Grenze nicht überschreitet, scheidet sich dort nur Silber[3] metalliseh aus. Untersucht man, ob auch im Innern der Lösung die Stromleitung nur vom Silbersalz besorgt worden ist, so findet man, daß sämtliche drei Ionen sich an der Elektrizitätsleitung im Innern des Elektrolytes beteiligt haben. Stromleitung und Elektrodenvorgang erscheinen mithin als zwei vollkommen unabhängige Seiten der Elektrolyse. Zwar kann man formell die Silberausscheidung so auffassen, daß auch Zinkion und Kupferion primär entladen werden, und daß dann sekundär Zink- und Kupfermetall das Silberion zu Silbermetall reduzieren, so daß ein Teil des Silbers primär elektrolytisch, ein anderer Teil dagegen sekundär chemisch ausgeschieden wird. Der Schlußeffekt ist nach beiden Auffassungen genau der gleiche und a priori hat keine der beiden eine größere Berechtigung.[4]

Bei Lösungen, die bloß einen einzigen Elektrolyten enthalten, scheinen Zweifel ausgeschlossen, doch darf nicht vergessen werden, daß dieser Fall wenigstens

---

[1] Über scheinbare Ausnahmen vgl. R. LUTHER, Ztschr. f. Elektrochem. VIII. p. 645. 1902. — [2] M. FARADAY, Experim. Unters. VII. § 742; vgl. indes ibid. § 832. — [3] Es soll von der Bildung von Legierungen bezw. fester Lösungen der Metalle abgesehen werden. — [4] Vgl. M. LE BLANC, Ztschr. f. phys. Chem. 13. 163. 1894.

bei wässerigen Lösungen nie vorliegt, denn Wasser selbst ist, wenn auch zu einem sehr geringen Teile in Ionen gespalten. Wird z. B. eine Lösung von Na_2SO_4 elektrolysiert, so findet man experimentell, daß an der Anode sich Sauerstoff ausscheidet und die Lösung sauer wird, während an der Kathode sich Wasserstoff ausscheidet und die Lösung alkalisch wird. Formell kann man wieder die Erscheinungen auf zwei gleichberechtigte Arten auffassen, ohne irgend wie gegen das Faradaysche Gesetz zu verstoßen. Nach der einen Auffassung könnte an der Kathode Natriumion zu Natriummetall entladen werden, worauf dieses sekundär unter Entstehung von Wasserstoff und Natronlauge mit der Lösung reagiert. Analog würde an der Anode durch Entladung des SO_4-Ions der neutrale Stoff SO_4 entstehen, der sofort auf die Lösung unter Bildung von Schwefelsäure und Sauerstoff einwirkt. (Diese Auffassung wurde zuerst von Daniell aufgestellt.) Nach der anderen Auffassung würden zwar die Ionen des Natriumsulfats im wesentlichen die Leitung besorgen, an der Kathode würde aber nicht das Natriumion, sondern das sich leichter entladende Wasserstoffion des Wassers entladen werden; das in äquivalenter Menge übrig bleibende OH-Ion des Wassers bedingt die alkalische Reaktion. An der Anode würde nach dieser Auffassung nicht $\overset{=}{SO_4}$-Ion entladen werden, sondern das $\overset{=}{O}$- oder $\overset{-}{OH}$-Ion des Wassers zu gasförmigem Sauerstoff. In der Lösung bleibt $\overset{+}{H}$-Ion übrig, d. h. sie wird sauer.

Ob der Sauerstoff direkt aus dem Anion des Wassers entsteht, oder ob primär sehr instabile Zwischenprodukte (O, O_3, H_2O_2, OH) auftreten, läßt sich durch die chemische Analyse ebenfalls nicht entscheiden, und eine derartige sehr schnell ablaufende Reaktionsfolge würde natürlich auch die Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes in keiner Weise beeinflussen. Nur in vereinzelten Fällen kann man rein qualitativ das Auftreten der vergänglichen Zwischenprodukte direkt beobachten, im allgemeinen kann man auf deren eventuelles Auftreten nur aus einer sorgfältigen quantitativen Untersuchung über die Abhängigkeit der Polarisation von Stromdichte und Zeit u. s. w. schließen, und auch das nur in den Fällen, wo die Zwischenreaktionen nicht momentan verlaufen.

Die früher (und auch jetzt noch zum Teil) übliche Bezeichnungsweise, der zufolge von sekundärer Elektrolyse überall dort geredet wurde, wo nicht die Ionen des Elektrolyten an den Elektroden entladen ausgeschieden werden, sondern hier andere Oxydations- bezw. Reduktionsvorgänge eintreten, — diese Bezeichnungsweise erscheint gegenüber unseren jetzigen Kenntnissen als nicht mehr zutreffend, und wird daher im folgenden nicht benutzt werden.

Metallische Leitung, Konvektionsströme. Der zweite Teil des Faradayschen Gesetzes behauptet, daß die Stromleitung in Elektrolyten nur durch Ionenverschiebung erfolgt und daß neben dieser elektrolytischen Leitung keine metallische Leitung stattfindet. Es ist klar, daß die experimentellen Konsequenzen des Faradayschen Gesetzes unverändert bestehen bleiben würden, wenn in allen Fällen der Anteil der metallischen Leitung ein streng konstanter bliebe.[1] Da zwischen diesen beiden Möglichkeiten eine experimentelle Entscheidung nicht durchführbar ist und da zudem wegen der sehr vollkommenen Durchsichtigkeit einiger Elektrolyte im Sinne der Maxwellschen Theorie eine metallische Leitung unwahrscheinlich ist, so kann der Anteil der metallischen Leitung ohne Bedenken gleich Null gesetzt werden.

Es gibt indes Fälle, wo elektrolytische Leitung scheinbar ohne Elektrolyse stattfindet. Verdünnte Schwefelsäure z. B. leitet den Strom, ohne daß an Platinelektroden eine sichtbare Gasentwickelung eintritt, wenn die Elektrodenstrom-

[1] W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. II^1. p. 582.

dichte sehr klein ist. Die Erklärung dieser Erscheinung ist von HELMHOLTZ[1] gegeben und besteht darin, daß die entstehenden Stoffe (Sauerstoff, Wasserstoff u. a.) sich in dem Elektrolyten lösen und fortdiffundieren, zwar ehe die Lösung an den Elektroden mit ihnen gesättigt ist, denn Gasausscheidung tritt erst ein, wenn die Flüssigkeit mit den Stoffen gesättigt bezw. übersättigt ist. Die gelösten Gase diffundieren allmählich bis an die andere Elektrode, wo sie wieder oxydiert bezw. reduziert werden. Durch den Elektrolyten kann also ein dauernder Strom durchgehen, ohne daß eine fortschreitende chemische Zersetzung stattfindet. Im stationären Zustande, der sich schließlich einstellt, ist aber der Elektrolyt insofern verändert, als in seinem Innern die Konzentration der Schwefelsäure, des gelösten Sauerstoffs, und des gelösten Wasserstoffs von der einen Elektrode bis zu der anderen stetig variiert. Das wirkliche Vorhandensein der gelösten Gase bei derartigen „Konvektionsströmen", wie HELMHOLTZ sie bezeichnet, läßt sich durch mancherlei Mittel nachweisen.

Ceteris paribus können die „Konvektionsströme" um so stärker gemacht werden, je löslicher die entstehenden Gase sind, je höher die Temperatur und je kürzer die Diffusionssäule ist; in letzterem Sinne wirkt Rühren sehr fördernd auf die Diffusion. Unter günstigen Umständen, z. B. in geschmolzenen Haloiden, bei nahe stehenden Elektroden, konnte HELFENSTEIN[2] Restströme d. h. scheinbare metallische Leitung beobachten, die bis über 90 $^0/_0$ der gesamten Stromleitung ausmachte.

Auch in Fällen wo es sich nicht um gelöste Gase handelt, können „Korrektionströme" auftreten. Eine Kupfersulfatlösung kann z. B. dauernd mit geringer Elektrodenstromdichte zwischen Platinelektroden elektrolysiert werden, ohne daß an der Kathode Kupferausscheidung eintritt: Da eine ohne besondere Vorsichtsmaßregeln hergestellte Kupfersulfatlösung stets nachweisbare Mengen von Cuproion enthält, so wird dieses an der Anode zu dem gewöhnlichen zweiwertigen Cupriion oxydiert, während letzteres an der Kathode unter Umständen wieder nur bis zum Cuproion reduziert wird. Durch Diffusion gleichen sich die entstandenen Konzentrationsunterschiede aus, wodurch ein „Reststrom" entsteht. Es tritt hier im kleinen dasselbe auf, was viel sinnfälliger in dem sonst ganz analogen Falle der Elektrolyse einer gemischten Lösung von Ferrosalz und Ferrisalz zu beobachten ist: Reduktion des Ferriions zu Ferroion an der Kathode, Oxydation von Ferroion zu Ferriion an der Anode und Konzentrationsausgleich durch Diffusion.[3]

Einen Widerspruch gegen das FARADAYsche Gesetz bedeuten diese Erscheinungen natürlich nicht, denn dieses sagt nichts über die sichtbare Elektrolyse aus. Dagegen haben sie praktisch eine große Bedeutung. Wie leicht ersichtlich, können die Angaben des Kupfervoltameters durch den oben beschriebenen Reststrom sehr stark beeinflußt werden. Ein Eisengehalt der Akkumulatorenschwefelsäure bedingt erhöhte Selbstentladung und verminderte Ladekapazität.

Genauigkeit des FARADAYschen Gesetzes.

Wie schon oben erwähnt wurde, genügt — bei Abwesenheit metallischer Leitung im Elektrolyten — der Nachweis der Gültigkeit des FARADAYschen

---

[1] H. v. HELMHOLTZ, POGG. Ann. **150.** 483. 1873; WIED. Ann. **3.** 201. 1878; **11.** 737. 1880; Ges. Abh. III. p. 92. — [2] A. HELFENSTEIN, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 255. 1900. G. AUERBACH, ibid. **28.** 1. 1901. Vgl. ferner F. QUINCKE, ibid. **24.** 220. R. LORENZ, ibid. **23.** 97; **24.** 222. 1900; Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 753. 1901. — [3] Eine Leitung, die der metallischen sehr ähnlich wäre, würde man bei Lösungen neutraler Stoffe erhalten, die gleichzusammengesetzte Anionen und Kationen bilden könnten (nach dem Schema $2\,X = \overset{+}{X} + \overset{-}{X}$). Obgleich eine derartige Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, so ist doch zurzeit kein einziger Fall bekannt, wo ein Anion und ein Kation die gleiche Zusammensetzung hätten. Vgl. hierzu P. WALDEN, Ztschr. f. phys. Chem. **43.** 385. 1903.

Gesetzes für ein einziges Ion, um die Allgemeingültigkeit des Gesetzes für alle Ionen zu erweisen.

Was das etwaige Vorhandensein einer metallischen Leitung neben der elektrolytischen betrifft, so ist bereits im vorangehenden betont worden, daß man nicht imstande ist, experimentell diese Frage zu bejahen oder zu verneinen. Der Versuch kann nur entscheiden, ob die metallische Leitung unter allen Umständen streng proportional der elektrolytischen ist, oder ob der relative Anteil durch Temperatur, Aggregatzustand, Lösungsmittel, Konzentration des Elektrolyten, Stromstärke u. s. w. beeinflußt wird.

FARADAY[1] selbst, DESPRETZ[2], FOUCAULT[3], FAVRE[4] u. a. glaubten an die Möglichkeit eines von den Versuchsbedingungen abhängigen variablen Anteils der metallischen Leitung. Sie stützten sich hierbei zum Teil auf die Tatsache, daß bei sehr schwachen Strömen oder sehr kleinen Elektrizitätsmengen, die z. B. durch Influenz erzeugt werden können, häufig keine sichtbare Elektrolyse eintritt. Durch die Überlegungen von HELMHOLTZ[5] über die „Konvektionsströme", die durch Diffusion der Elektrolyseprodukte entstehen, lassen sich die ersteren Versuche ohne weiteres erklären. In der Tat haben spätere Versuche anderer Forscher ergeben, daß bei zweckmäßiger Wahl der Versuchsbedingungen selbst elektrostatische Ladungsströme in Elektrolyten nie ohne gleichzeitige Elektrolyse verlaufen und daß auch für die schwächsten Ströme das FARADAYsche Gesetz innerhalb der Versuchsfehler gültig ist.

Die ersten genauen Versuche stellte in dieser Richtung BUFF[6] an. Er schaltete in den Stromkreis ein graduiertes Galvanometer und eine Silbernitratlösung zwischen Silbernitratelektroden ein und bestimmte die in verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Stromstärken niedergeschlagenen Silbermengen. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zeit in Minuten	Silbermenge in Milligramm gefunden	Silbermenge in Milligramm berechnet	relative Stromstärke
2934	63,1	63,09	1
1510	63,3	63,37	2
960	76,55	76,88	3,7
83	72,3	72,43	40,5

Die Stromstärken variierten im Verhältnis 1:40, trotzdem bleibt die Proportionalität zwischen durchgegangener Elektrizitätsmenge und ausgeschiedenem Silber gewahrt.

Daß das FARADAYsche Gesetz für ein bestimmtes Ion unabhängig von der Natur des anderen Ions sowie der Konzentration und der Anwesenheit anderer Elektrolyte seine Gültigkeit behält, wurde etwas später von SORET[7] nachgewiesen. Er schaltete in denselben Stromkreis ein Voltameter mit Kupfersulfat und eins mit der Lösung eines anderen Kupfersalzes und verglich die ausgeschiedenen Kupfermengen. Trotz Anwendung verschiedener Kupfersalze (-nitrat, -phosphat, -acetat) in verschiedenen Konzentrationen und auch bei Anwesenheit fremder Salze betrugen die Differenzen nur Bruchteile eines Prozents.

Wegen den zahlreichen unkontrollierbaren Störungen, die bei der Elektrolyse von Kupferlösungen auftreten und die teils durch die Tatsache, daß Kupfer in zwei Valenzstufen auftritt, teils durch die leichte Oxydierbarkeit des Kupfers bedingt sind, haben fast alle späteren Forscher sich der Elektrolyse von Silbersalzen, speziell des Silbernitrats, bedient. Daß auch bei Verwendung dieser

[1] M. FARADAY, Experim. Unters. VIII. § 916. 1834; Phil. Mag. (1) **10.** 98. 1855. — [2] M. DESPRETZ, POGG. Ann. **99.** 626. 1857. — [3] L. FOUCAULT, C. R. **37.** 580. 1853. — [4] P. FAVRE, ibid. **73.** 1463. 1871. — [5] H. v. HELMHOLTZ, l. c. — [6] H. BUFF, LIEB. Ann. **85.** 1. 1853. — [7] L. SORET, Ann. Chim. Phys. (3) **42,** 257. 1854.

Elektrolyten eine Reihe von Störungen und zum Teil schwer erklärbarer Nebenreaktionen auftreten können, so daß zwei hintereinandergeschaltete Zersetzungszellen nur bei sehr großem Aufwand an Vorsichtsmaßregeln übereinstimmende Resultate ergeben, geht aus den neueren Arbeiten insbesondere von KAHLE[1], RICHARDS und HEIMROD[2], LEDUC[3] u. a. hervor.

Daß Silber sich auch als Anode gemäß dem FARADAYschen Gesetz löst, wurde schon früher von HITTORF, später von KAHLE und KISTIAKOWSKY[4] erwiesen. Daß das FARADAYsche Gesetz hierbei auch für den Fall gilt, daß Silber in Cyankaliumlösung als komplexes Anion in Lösung geht, zeigte FARUP.[5]

Die Unabhängigkeit vom Lösungsmittel und der Temperatur zeigten L. KAHLENBERG[6], SPERANSKY und GOLDBERG[7], sowie RICHARDS und STULL.[8]

KAHLENBERG schaltete in denselben Stromkreis ein gewöhnliches Silbervoltameter mit wässeriger Lösung, wie auch eine Lösung von Silbernitrat in organischen Lösungsmitteln ein. Er erhielt folgende Resultate:

Lösungsmittel	Ag ausgeschieden	Silbervoltameter
Pyridin	0,8827	0,8849
Pyridin	0,7819	0,7886
Anilin	0,1780	0,1788
Benzonitril . . .	0,1608	0,1612
Chinolin . . .	0,2452	0,2501

Im letzteren Falle traten deutliche Nebenreaktionen ein. Das Silbervoltameter war mit einer wiederholt benutzten Lösung beschickt, die bekanntlich die Neigung zeigt, zu reichliche Niederschläge zu geben.

Die genauesten Versuche in dieser Richtung sind unzweifelhaft die von RICHARDS und STULL. Sie schalteten zwei Voltameter hintereinander, von denen das eine wässerige Silbernitratlösung bei 20°, das andere eine Lösung von Silbernitrat in einer Schmelze von Kaliumnatriumnitrat bei 260° enthielt. Bei Innehaltung weitgehender Vorsichtsmaßregeln und nach Anbringung zahlreicher Korrektionen erhielten sie folgende Zahlen:

g-Silber		Differenz	
260°	20°	Gramm	Proz.
1,14919	1,14916	0,00008	0,003
1,12195	1,12185	0,00010	0,009
1,10200	1,10198	0,00002	0,002
		Mittel	0,005

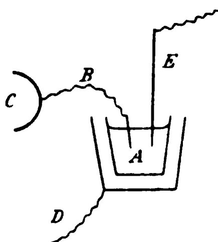
Daß auch sehr kleine Elektrizitätsverschiebungen in Elektrolyten nicht anders als mit gleichzeitiger Ionenverschiebung stattfinden können, wurde experimentell von SORET[9], OSTWALD und NERNST[10] und anderen nachgewiesen.[11] SORET benutzte eine Leydener Flasche, deren äußere Belegung aus einem Elektrolyten bestand und mittels einer eingetauchten Platinelektrode mit der Erde verbunden

[1] K. KAHLE, WIED. Ann. **67.** 1. 1899. — [2] TH. W. RICHARDS u. G. HEIMROD, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 302. 1902. — [3] A. LEDUC, C. R. **135.** 23. 395. 1902; **136.** 1649. 1903; Journ. de phys. **4.** 561. 1902. — [4] W. KISTIAKOWSKY, Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 105. 1890. — [5] P. FARUP, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 569. 1902. — [6] L. KAHLENBERG, Journ. of physic. chem. **4.** 349. 1900. — [7] A. SPERANSKY u. E. GOLDBERG, Journ. d. russ. phys. u. chem. Gesellsch. **1900.** 797. — [8] TH. W. RICHARDS u. W. N. STULL, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 621. 1903. — [9] L. SORET, Ann. Chim. Phys. **47.** 119. 1856. — [10] W. OSTWALD u. W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **3.** 120. 1889. — [11] Zur Theorie der Versuche vgl. ferner M. FARADAY, Phil. Mag. (1) **10.** 98. 1856. G. LIPPMANN, C. R. **81.** 280. 1875; POGG. Ann. Ergbd. **7.** 330. 1876. W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 343. 1888.

war. Wenn er die innere Belegung mittels einer Elektrisiermaschine geladen hatte, konnte er auf der mit der Erde verbundenen Platinplatte des äußeren Gefäßes eine Gasladung nachweisen, denn dieselbe wies eine elektromotorische Kraft auf gegenüber einer anderen Platinplatte, welche ebenfalls in die äußere Flüssigkeit tauchte, aber nicht mit der Erde verbunden gewesen war.

Noch charakteristischer ist einer der Versuche von OSTWALD und NERNST, die auch angenäherte quantitative Messungen ausführen konnten. Das Schema der Versuchsanordnung ist in Figur 266 dargestellt.

Das Innere einer Leydener Flasche bestand aus verdünnter Schwefelsäure (*A*) und war mittels eines nassen Fadens (*B*) mit dem Konduktor (*C*) einer Elektrisiermaschine verbunden, während die äußere Staniolbelegung (*D*) mit der Erde verbunden war. Die Leydener Flasche wurde mittels einer Influenzmaschine zu einem hohen positiven Potential, dessen Wert aus der Funkenlänge geschätzt wurde, geladen. Wenn jetzt der nasse Faden *B* fortgenommen wurde, so enthielt die Flasche überschüssige positive Elektrizität und nach dem FARADAYschen Gesetz mußte sie auch überschüssigen Wasserstoff in Gestalt positiv geladenen Wasserstoffions enthalten. Dies konnte in der Tat nachgewiesen werden, denn wenn die bis dahin unberührt in die Flüssigkeit tauchende Elektrode (*E*) mit der Erde verbunden wurde, erschien an ihr ein Wasserstoffbläschen. Um die in Betracht kommenden sehr kleinen Gasmengen beobachten und messen zu können, benutzten OSTWALD und NERNST eine kapillare Quecksilberelektrode: Die Berührungsstelle zwischen der Quecksilberelektrode und dem Elektrolyten liegt in einer sehr dünn ausgezogenen Kapillare, in welcher das auftretende Gasbläschen mittels Mikroskop leicht gesehen und angenähert gemessen werden kann. Quecksilber als Kathodenmaterial hat in diesem Falle gegenüber Platin u. s. w. den großen Vorteil, daß es Wasserstoff nicht merklich löst.



Figur 266.

Aus dem Durchmesser der Kapillare und der Länge des Bläschens berechnete sich das reduzierte Volumen des ausgeschiedenen Wasserstoffs zu etwa $4{,}3 \times 10^{-7}$ cm³, während der aus Potentialdifferenz und Kapazität berechnete Elektrizitätsmenge ein Volumen von $6{,}3 \times 10^{-7}$ cm³ entsprechen würde. Die Elektrizitätsmenge betrug hierbei nur etwa 0,000005 Coulomb. Also bis zu diesen geringen Elektrizitätsmengen hinunter gilt noch sehr angenähert[1] das FARADAYsche Gesetz bezw. die Abwesenheit einer rein metallischen Leitung. Entsprechend diesen Versuchen muß die Oberflächenladung einer stromdurchflossenen Elektrolytsäule aus überschüssigen Kationen bezw. Anionen bestehen.[2]

Das FARADAYsche Gesetz sagt ferner aus, daß die Ladung eines *g*-Äquivalents eines beliebigen Ions die gleiche ist. Dieser Satz ist, wie bereits erwähnt, notwendig, sobald die Konstanz der Ladung für ein einziges Ion nachgewiesen ist, was der Fall ist. Trotzdem liegen mehrere Beobachtungen über diesen Gegenstand vor, die meist in der Weise ausgeführt wurden, daß zwei Zersetzungszellen hintereinander in denselben Stromkreis geschaltet waren. Ältere, zum Teil gelegentliche Beobachtungen von FARADAY[3], DANIELL und MILLER[4], BUFF[5], HITTORF[6], WIEDEMANN[7], RENAULT[8] u. a. ergaben stets eine Bestätigung

[1] Die Übereinstimmung wird noch weit besser, wenn man berücksichtigt, daß der Inhalt so kleiner Bläschen wegen der Wirkung der Oberflächenspannung unter einem viel größeren als Atmosphärendruck steht. — [2] Vgl. W. HITTORF, POGG. Ann. **103**. 1. 1858. R. CLAUSIUS, ibid. **101**. 338. 1856; **103**. 525. 1858. — [3] M. FARADAY, Exp. Res. VII. § 83 ff. — [4] I. F. DANIELL (u. W. A. MILLER), Phil. Trans. **1839**. 97; **1840**. 209; **1844**. 1; POGG. Ann. **64**. 18. 1845. — [5] H. BUFF, LIEB. Ann. **85**. 1. 1853. — [6] W. HITTORF, POGG. Ann. **89**. 177. 1853; **98**. 1. 1856. — [7] G. WIEDEMANN, ibid. **99**. 177. 1856. — [8] B. RENAULT, C. R. **107**. 837. 1888.

des FARADAYschen Gesetzes innerhalb der Versuchsfehler, doch waren letztere im allgemeinen zu groß, um Schlüsse auf die strenge Gültigkeit des Gesetzes zu gestatten. Erwähnt sei, daß aus diesen Versuchen die Gültigkeit des FARADAYschen Gesetzes auch für solche Fälle hervorgeht, wo an den Elektroden mehrere Vorgänge neben- oder hintereinander erfolgen (FARADAY, BUFF, HITTORF, RENAULT), ferner für Anodenvorgänge ebensogut wie für Kathodenvorgänge (HITTORF, RENAULT u. a.), für die Auflösung von Metallen in kurzgeschlossene Ketten (RENAULT) und endlich für den Fall, daß ein Metall in mehreren Ladungsstufen auftreten kann (insbesondere RENAULT).

Ebenso ist die Tatsache, daß zurzeit mehrere praktische Zwecke genügend genaue Voltameter im Gebrauche sind, ein Beweis für die zum mindesten angenäherte Gültigkeit dieses Teiles des FARADAYschen Gesetzes. Als derartige Voltameter sind vorgeschlagen bezw. im Gebrauch: das Silbervoltameter in verschiedener Gestalt[1], das Wasserstoff- bezw. Knallgasvoltameter[2], das Kupfervoltameter[3], das Quecksilbervoltamer[4], das Jodvoltameter[5], das Eisenvoltameter.[6]

Einer sehr genauen Prüfung wurde die Frage gelegentlich der Bestimmung der Äquivalentladung in „absolutem" Maße unterworfen. Viele Forscher haben hierbei gleichzeitig das Silbervoltameter und das Kupfervoltameter benutzt, um vor konstanten Fehlern gesichert zu sein. Das Resultat dieser Arbeiten war, daß beiden Voltametern, insbesondere dem Kupfervoltameter, eine große Anzahl von Fehlerquellen eigentümlich ist, so daß erst neuerdings nach sorgfältigem Studium aller Nebenerscheinungen die Angaben jedes einzelnen Voltameters als wirklich zuverlässig betrachtet werden können. Erst RICHARDS, HEIMROD und COLLINS[7] konnten zeigen, daß unter Berücksichtigung aller bekannten Fehlerquellen die durch denselben Strom ausgeschiedenen Kupfer- bezw. Silbergewichte im Verhältnis der chemischen Verbindungsgewichte stehen. Das Äquivalentgewicht des Silbers, bezogen auf $0 = 16{,}00$, ist 107,93, das des zweiwertigen Kupfers $\frac{1}{2} \times 63{,}604$. Das Gewichtsverhältnis Silber : Kupfer, in welchem sich diese beiden Metalle durch die gleiche Elektrizitätsmenge ausscheiden müßten, ist mithin 3,3938, während RICHARDS, COLLINS und HEIMROD 3,3940 fanden. Zum Vergleiche sind die Zahlen früherer Forscher tabellarisch zusammengestellt:

	Gewichtsverhältnis Ag : Cu/2
Lord RAYLEIGH (1884)	3,406
GRAY (1887)	3,4013
SHAW (1887)	3,3998
RICHARDS, COLLINS und HEIMROD (1900. 1902)	3,3940
Chemisch (STAS, RICHARDS)	3,3938

Sehr lehrreich sind die Versuche von LORENZ[8] und seinen Schülern, insbesondere von AUERBACH[9], den in Rede stehenden Teil des FARADAYschen Gesetzes bei geschmolzenen Elektrolyten zu prüfen. Es ergab sich, daß bei den

[1] Literatur vgl. TH. W. RICHARDS u. G. HEIMROD, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 302. 1902; ferner LEDUC und Mitarbeiter, C. R. **136.** 1649. 1902. W. KISTIAKOWSKY, Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 105. 1890. P. FARUP, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 569. 1903. W. OSTWALD u. R. LUTHER, Hand- und Hilfsbuch, p. 430. — [2] Zuerst vorgeschlagen von M. FARADAY, wesentlich verbessert von F. OETTEL (Elektrochem. Übungsaufgaben). — [3] Literatur siehe bei TH. W. RICHARDS, W. COLLINS u. G. HEIMROD, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 321. 1900. E. ABEL, Ztschr. f. anorg. Chem. **26.** 414. 1901. — [4] W. v. BOLTON, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 73. 1895. H. DANNEEL, ibid. **4.** 154. 1897. E. OGG, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 285. 1898. R. LEHFELD, Phil. Mag. (6) **3.** 158. 1902. — [5] E. F. HERROUN, Phil. Mag. (5) **40.** 91. 1896. H. DANEEL, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 154. 1897. — [6] W. OSTWALD u. R. LUTHER, Hand- und Hilfsbuch, p. 433. — [7] TH. W. RICHARDS, W. COLLINS u. G. HEIMROD, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 321. 1900. TH. W. RICHARDS u. G. HEIMROD, ibid. **41.** 302. 1902. — [8] R. LORENZ, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 97. 1900. A. HELFENSTEIN, ibid. **23.** 255. 1900. — [9] G AUERBACH, ibid. **28.** 1. 1901.

in Betracht kommenden hohen Temperaturen die Konvektionsströme ungewöhnlich hohe Beträge erreichen können: die scheinbare metallische Leitung kann, wie schon erwähnt, bis zu 95 % der gesamten Stromleitung betragen. Werden dagegen die beiden Elektroden genügend entfernt bezw. durch Diaphragmen geschützt, so liegen die Abweichungen vom FARADAYschen Gesetz innerhalb der Fehler der analytischen Bestimmungen, d. h. betragen nur einige Promille.

Der allgemeine Schluß, der sich aus allen diesen Versuchen ziehen läßt, ist der, daß das FARADAYsche Gesetz zu den strengsten Gesetzen gehört, die wir kennen, da es mit derselben Genauigkeit gilt, wie die Gesetze der chemischen Verbindungsgewichte, d. h. mit einer Genauigkeit, die größer ist als 0,01 %.

Das elektrochemische Äquivalent und die Äquivalentladung.

Wird bei einem elektrolytischen Versuche gleichzeitig die durchgegangene Elektrizitätsmenge, d. h. $\int i\,dt$, und der Betrag der stattgefundenen chemischen Reaktion gemessen, so erhält man die an einem *g*-Äquivalent eines beliebigen Ions haftende Ladung — die Äquivalentladung. Die mit einem Coulomb verbundene Masse irgend einer Ionenart nennt man das elektrochemische Äquivalent dieses Ions.

Daß die Äquivalentladung groß sein müsse, hatte bereits FARADAY[1] erkannt, jedoch erst W. WEBER und R. KOHLRAUSCH[2] bestimmten dieselbe in absolutem Maße. Indes sind ihre Zahlen sowie die späteren von MASCART[3] nicht sehr genau. Erst die genaueren Versuche, bei welchen dem Verhalten des Silbervoltameters eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde, ergaben gut übereinstimmende Resultate. Verschiedene Forscher fanden für die von 1 Coulomb (gleich 10^9 elektromagnetische C.G.S.-Einheiten) ausgeschiedene Silbermenge folgende Werte:

Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGEWICK[4] (1884)	1,1179 mg
F. und W. KOHLRAUSCH[5] (1886)	1,1183 „
KAHLE[6] (1899)	1,1188 „

Die Zahlen der sehr sorgfältigen und vollkommen unabhängigen Messungen stimmen vorzüglich überein, so daß der abgerundete Mittelwert 1,118 mg international zur Definition des Coulombs festgelegt wurde. Da indes diese Zahl von den Versuchsbedingungen ein wenig abhängig ist, so gilt die Beziehung zwischen Coulomb und Silbermenge nur für die Versuchsbedingungen, unter denen diese Zahl gewonnen ist.[7] Wenn der Mittelwert 1,1182 richtig wäre, d. h. wenn die Versuche keine systematischen Fehler enthielten, so wäre die Ladung eines *g*-Äquivalents eines beliebigen Ions gleich

$$96540 \pm 10 \text{ Coulombs} \quad .$$

Nach neueren sehr sorgfältigen Untersuchungen von RICHARDS und seinen Schülern[8] scheint dieser Wert zu niedrig zu sein. RICHARDS und HEIMROD stellten fest, daß an der Anode eines Silbervoltameters eine Lösung entsteht, die

---

[1] M. FARADAY, Experim. Unters. 3. Serie. § 371. — [2] W. WEBER und R. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. **99**. 10. 1856. — [3] E. MASCART, Journ. de phys. (2) **1**. 109. 1883; (2) **3**. 283. 1884. — [4] Lord RAYLEIGH und Mrs. SIDGEWICK, Phil. Trans. **2**. 411. 1889. — [5] F. u. W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **27**. 1. 1886. — [6] K. KAHLE, ibid. **67**. 1. 1899. Vgl. ferner H. PELLAT u. A. POTIER, Journ. de Phys. (2) **9**. 381. 1890. G. W. PATTERSON u. K. E. GUTHE, Phys. Rev. **7**. 251. 1898. H. PELLAT und A. LEDUC, C. R. **136**. 1649. 1903. — [7] Vgl. z. B. Ztschr. f. Instrumentenk. **21**. 180. 1901. — [8] l. c.

freiwillig metallisches Silber absetzt, besonders rasch in Berührung mit metallischem Silber. Sie schreiben diese Erscheinung der Bildung eines unbeständigen $\overset{+}{Ag_3}$-Ions[1] zu, das freiwillig in $Ag_{met.} + \overset{+}{Ag}$ zerfällt. Nur wenn die Anodenflüssigkeit durch eine Tonzelle, in welcher das Niveau niedriger steht als im Außengefäß, verhindert wird, zu der Kathode zu gelangen, fallen die Resultate in sich vollkommen übereinstimmend und von den sonstigen Versuchsbedingungen praktisch unabhängig aus. Bei den früheren Beobachtern war der Anodenanteil (meist durch Fließpapier) nicht genügend vom Kathodenraum getrennt und daher traten Störungen ein, z. B. ein unerklärlicher Unterschied in den Silbermengen, wenn einmal mit Silber-, das andere Mal mit Platinkathode elektrolysiert wurde.[2] Ferner genügt das schwache Erwärmen des Silberniederschlags nicht, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, es muß vielmehr, wie das schon RAYLEIGH vorschrieb, auf beginnende Rotglut erhitzt werden. RICHARDS und HEIMROD versuchen an den Resultaten der übrigen Forscher die nötigen Korrekturen anzubringen und bestimmen zum Teil deren Betrag ad hoc experimentell. Es ist sehr beachtenswert, daß die so korrigierten Werte verschiedener Forscher besser übereinstimmen, als ohne Korrektur. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der korrigierten Werte für das elektrochemische Äquivalent des Silbers.

	Elektrizitätsmenge gemessen durch	Silber pro Coulomb gef. in Milligramm	Korrektion in Prozenten wegen: Wirkung der Anodenlösung	Verwendung von Silberkathode	Ungenügenden Trocknens	Verwendung einer alkalischen Lösung	Summe in Prozenten	Korrigiertes elektrochem. Äquivalent des Silbers in mg
RAYLEIGH u. SIDGEWICK	Dynamometer	**1,1179**	− 0,050	—	—	—	− 0,050	**1,1173**
F. u. W. KOHLRAUSCH	Tangentenbussole	**1,1183**	− 0,050	− 0,010	− 0,016	—	− 0,076	**1,1175**
KAHLE	Dynamometer	**1,1183**	− 0,050	—	− 0,016	—	− 0,066	**1,1176**
PATTERSON u. GUTHE[3]	abs. Dynamometer	**1,1192**	− 0,050	—	− 0,016	− 0,085	− 0,151	**1,1175**
							Mittel	1,1175

Trotz der sehr verschiedenen Methoden zur Messung der Elektrizitätsmenge beträgt die maximale Abweichung vom Mittel nur 0,02 %. Nimmt man das elektrochemische Äquivalent des Silbers gleich 1,1175 mg an, so ergibt sich die *g*-Äquivalentladung eines Ions zu

$$\mathbf{96580} \pm 10 \text{ Coulomb} \quad .$$

Daß diese Zahl die richtigere ist, ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit dadurch, daß nur unter Benutzung dieses Wertes das Verhältnis der elektrochemischen Äquivalente von Silber und Kupfer mit dem auf rein chemischem Wege gefundene Verhältnis übereinstimmt (s. p. 879).

Die elektrochemischen Äquivalente der übrigen Ionen in g. erhält man unter Zugrundelegung des von RICHARDS angenommenen Wertes nach der Formel $1{,}0354\, N/n \times 10^{-5}$, wo N das Formelgewicht in g., n die Wertigkeit, d. h. die Anzahl Ladungen, die an einem Ion haften, bedeutet.

Von welchen Umständen es abhängt, mit welcher Wertigkeit ein Ion sich an den Elektroden ladet bezw. entladet, wird im Kapitel „spezielle Elektrochemie" besprochen.

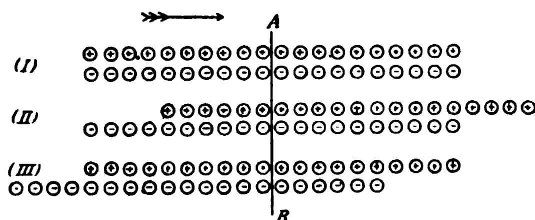
---

[1] Aus chemischen Gründen erscheint ein $\overset{+}{Ag_2}$-Ion wahrscheinlicher. — [2] Vgl. indes eine andere Erklärung bei E. BOSE, Chemikerztg. **1902**. (I) 47. 66. — [3] G. W. PATTERSON und K. E. GUTHE, Phys. Rev. **7**. 251. 1898.

Hittorfsche Überführungszahlen.[1]

Nach der von GROTTHUS aufgestellten, von FARADAY in quantitativer Hinsicht erweiterten Theorie der Elektrizitätsleitung in Elektrolyten erfolgt in letzteren ein Elektrizitätstransport nur durch gleichzeitige Verschiebung der elektrisch geladenen Ionen. Da eine Zunahme an positiver Elektrizität identisch ist mit einer Abnahme an negativer Elektrizität und ebenso eine Zunahme an negativer identisch mit einer Abnahme an positiver, so kann ein Elektrizitätstransport in einem Elektrolyten sich in unendlich verschiedener Weise auf die Verschiebung von Anion und Kation verteilen.

Es sei in Figur 267 durch den Querschnitt *A B* des Elektrolyten die Elektrizitätsmenge von + 96540 Coulombs von links nach rechts durchgeschickt. Dies kann in verschiedener Weise geschehen. Z. B. kann ein ganzes Äquivalent des Kations (= 4⊕) durch den Querschnitt von links nach rechts hindurch-



Figur 267.

treten. In diesem Falle würde das Anion ⊖ sich an der Stromleitung nicht beteiligen: seine Menge links und rechts vom Querschnitt würde während des Versuchs unverändert bleiben, während der Gehalt an Kation (nicht Konzentration!) des linken Anteils um ein Äquivalent abnehmen, des rechten um ein Äquivalent zunehmen müßte (Figur 267 II).

Genau die gleichen Überlegungen lassen sich anstellen, wenn ausschließlich das Anion den Elektrizitätstransport besorgen würde: dann bleibt der Gehalt an Kation des linken und rechten Anteils unverändert, während der Gehalt an Anion links um ein ganzes Äquivalent gestiegen, rechts um ein Äquivalent (4⊖) gesunken wäre (Figur 267 III). Zwischen diesen beiden idealen Extremfällen liegen alle nur möglichen Zwischenwerte. Es sei n der Bruchteil, mit dem sich das Anion, mithin $1 - n$ der Bruchteil, mit dem sich das Kation an dem Elektrizitätstransport beteiligt. Dann würden im obigen Beispiel n-Äquivalente Anion von rechts nach links, $1 - n$-Äquivalente Kation von links nach rechts durch den Querschnitt treten. Um die gleichen Beträge würde der Gehalt des linken Flüssigkeitsanteils an Kation abnehmen bezw. des rechten zunehmen oder an Anion links zu bezw. rechts abnehmen. Ist mithin die durchgeschickte Elektrizitätsmenge bekannt, so gibt nach beendetem Stromdurchgang und nach erfolgter Trennung der Flüssigkeit in einen linken und einen reichten Anteil die chemische Bestimmung der Zu- oder Abnahme des linken oder rechten Flüssigkeitsanteils an Kation oder Anion direkt den relativen Anteil, mit dem sich Kation und Anion am Elektrizitätstransport beteiligen.

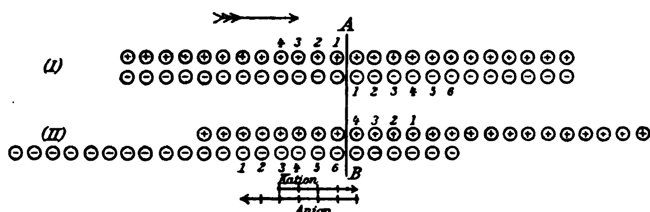
Die Zahlen n und $1 - n$ werden nach HITTORF Überführungszahlen der Ionen genannt, da sie im Verhältnis der durch einen Querschnitt in entgegengesetzter Richtung überführten Mengen von Kation und Anion stehen. Sie haben

[1] Die grundlegenden Arbeiten W. HITTORFs sind zusammengefaßt in Nr. 21 u. 23 von OSTWALDs Klassikern der exakten Wissenschaften (Leipzig, W. ENGELMANN).

indes noch die anschauliche Bedeutung der relativen Wege, welche die Ionen eines Elektrolyten in gleichen Zeiten zurücklegen (HITTORF), bezw. der relativen Geschwindigkeiten bei gleichem Potentialgradienten (F. KOHLRAUSCH).

Dies geht am einfachsten aus Figur 268 hervor.[1] *I* stellt schematisch den Zustand des mittleren Teiles eines Elektrolyten vor der Elektrolyse dar. Jeder mit einem + versehene Kreis stellt ein *g*-Äquivalent Kation, jeder mit — versehene ein *g*-Äquivalent Anion dar.

Sowohl vor wie nach dem Stromdurchgang muß in jedem Raume die Menge des Kations praktisch gleich der Menge des Anions sein, sofern es sich um ein Gebiet des Elektrolyten handelt, das während des Stromdurchgangs noch die ursprüngliche Zusammensetzung hat. Wir senden jetzt von links nach rechts $10 \times (+96540$ Coulombs) und nehmen an, daß $n_{\text{Kation}} = 0{,}4$, also $n_{\text{Anion}} = 1 - n_{\text{Kation}} = 0{,}6$ ist. Dann werden nach Schluß des Versuchs die vier dem Querschnitt *AB* nächsten (numerierten) *g*-Äquivalente Kation von links nach rechts durch diesen Querschnitt gegangen sein, während gleichzeitig die sechs



Figur 268.

(numerierten) *g*-Äquivalente Anion von rechts nach links hinübergetreten sein werden. Jedes beliebige *g*-Äquivalent Kation hat sich um die gleiche Strecke von links nach rechts verschoben, ebenso jedes *g*-Äquivalent Anion von rechts nach links. Vergleicht man die von einem beliebigen *g*-Äquivalent Kation (z. B. Nr. 4) zurückgelegte Strecke mit dem von einem beliebigen *g*-Äquivalent Anion (z. B. Nr. 1) durchlaufenen Wege (Figur 268 II), so sieht man sofort, daß sie im Verhältnis 4 : 6, d. h. allgemein $n_{\text{Kation}} : n_{\text{Anion}} = n_{\text{Kation}} : 1 - n_{\text{Kation}} = 1 - n_{\text{Anion}} : n_{\text{Anion}}$ stehen. Da diese Strecken in gleichen Zeiten unter dem Einfluß derselben elektrischen Kraft durchlaufen werden, so entsprechen sie dem Verhältnis der Beweglichkeiten der beiden Ionen, d. h. $\overset{+}{n} : \overset{-}{n} = \overset{+}{l} : \overset{-}{l}$ (F. KOHLRAUSCH[2] 1876, vgl. ferner p. 396).

Die bisherigen Überlegungen sind vollkommen unabhängig von dem Schicksal, welches die überschüssigen Kationen rechts von *AB*, bezw. die überschüssigen Anionen links erleiden (HITTORF).[3] Wenn derselbe Elektrolyt bis zu den Elektroden reicht, so können die hinzuwandernden Ionen selbst entladen werden und sich in unelektrischem Zustande ausscheiden, sie können aber auch im unelektrischen Zustande sekundär auf die Lösung bezw. das Elektrodenmaterial einwirken bezw. es können sich — was auf dasselbe herauskommt — an ihrer Stelle andere Ionen entladen, umladen oder bilden (vgl. p. 873). Die Unabhängigkeit der Ionenverschiebung im Querschnitt *AB* von der speziellen Natur der Elektrodenvorgänge geht nach HITTORF[4] am klarsten aus der Betrachtung des „theoretisch allgemeinsten" Falles, der elektrolytischen Überführung hervor, der darin

[1] Über Modelle zur Demonstration der Ionenverschiebung siehe u. a. F. KOHLRAUSCH, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 559. 1900. LASH MILLER u. C. KENRICK, ibid. **35.** 440. 1900. E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 589. 1900. B. D. STEELE, ibid. **7.** 729. 1901. — [2] F. KOHLRAUSCH, Gött. Nachr. **1876.** 213. — [3] W. HITTORF, POGG. Ann. **103.** 1. 1858. — [4] W. HITTORF, ibid. **106.** 362. 1859.

besteht, daß man den zu untersuchenden Elektrolyten, zwischen zwei beliebige andere schaltet, in welchen wiederum beliebige Elektroden tauchen können. Sofern nach beendigtem Stromdurchgang die Trennungsstelle AB sich noch in einem Gebiet unveränderten Elektrolyts befindet, gelten für die an dieser Stelle durchgetretenen Kation- und Anionmengen die obigen Überlegungen. Diese Überlegungen können noch verallgemeinert werden: es können beliebig viele Elektrolytlösungen aneinandergrenzen; innerhalb jeder einzelnen findet die Ionenverschiebung im Sinne der HITTORFschen Überlegungen nach Maßgabe der Überführungszahlen bezw. der Beweglichkeiten an beiden Ionen statt. Mehr Schwierigkeiten macht die elementare Beantwortung der Frage nach den Vorgängen an der Berührungsfläche zweier verschiedener Elektrolyte, wenn deren Ionen verschiedene Beweglichkeit haben. Da diese Angelegenheit von praktischer Bedeutung ist (s. w. u.), so ist sie wiederholt rechnerisch und experimentell bearbeitet worden.[1]

Während die obigen Überlegungen von der ARRHENIUSschen Theorie der präexistierenden freien Ionen keinen Gebrauch macht, ist das Problem der Überführung in gemengten Elektrolyten ohne Anwendung der ARRHENIUSschen Theorie überhaupt nicht rechnerisch zu behandeln. Zwar für einige besonders einfache Fälle (KCl + KJ) konnte bereits HITTORF die Vermutung aussprechen, daß die Stromleitung sich auf die zwei Elektrolyte nach Maßgabe ihrer Leitfähigkeiten verteilt und experimentell die Richtigkeit seiner Vermutungen nachweisen, doch handelte es sich mehr um qualitative Behauptungen. Die quantitative Untersuchung[2] dieses Falles ergibt das Resultat, daß die Menge jedes beliebigen anwesenden Ions, welche durch einen Querschnitt hindurchtritt, proportional seiner Konzentration im freien Zustande und seiner Beweglichkeit im Gemenge ist. Zur quantitativen Vorausberechnung der gesamten Überführung müssen daher die Konzentrationen und Beweglichkeiten sämtlicher freier Ionen bekannt sein. Umgekehrt kann man aus der gefundenen Überführung und den bekannten Beweglichkeiten die Konzentration der einzelnen freien Ionen im Gemenge bestimmen.

Für die Praxis der Überführungsbestimmungen „einfacher" Elektrolyte ergibt sich hieraus das Resultat, daß in allen den Fällen, wo durch Hydrolyse, abnorme Dissoziation, Komplexbildung u. s. w. neben den angenommenen zwei Ionen noch andere auftreten, die Bestimmung sich nicht auf einen Bestandteil beschränken darf. Umgekehrt gibt eine Abweichung von den vorausberechneten Überführungen stets Fingerzeige für das Auftreten neuer Ionen. Sehr wichtig für den Chemiker sind in dieser Hinsicht die mehr qualitativen Versuche, welche die Frage beantworten sollen, ob ein bestimmter Stoff Bestandteil eines Anions oder Kations ist, was man aus seiner Überführungsrichtung entscheiden kann. Als Beispiel sei nur an die auf diesem Wege von HITTORF festgestellte Tatsache erinnert, daß $HgCl_2$ in überschüssigen Chloriden Bestandteil eines Anions ist. (Ist der fragliche Stoff Bestandteil eines gefärbten Ions, so kann dessen Wanderungsrichtung auch nach der p. 889 erwähnten „direkten" Methode festgestellt werden).[3]

---

[1] W. C. WHETHAM, Trans. Roy. Soc. **1893.** 337; Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 220. 1893. F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **62.** 209. 1897. C. E. WEBER, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 182. 1889; Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin **1897.** 936. O. MASSON, Trans. Roy. Soc. **1899.** 331: Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 501. 1898. B. D. STEELE, ibid. **40.** 659. 1902. R. ABEGG u. W. GAUSS, ibid. **40.** 737. 1902. Über Ausscheidung fester Stoffe an der Grenze zweier Elektrolyte vgl. G. KÜMMELL, WIED. Ann. **46.** 105. 1892. G. H. ZAHN, ibid. **48.** 606. 1893. — [2] Vgl. E. v. STACKELBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 493. 1897. K. HOPFGARTNER, ibid. **25.** 115. 1898. H. JAHN, ibid. **25.** 354. 1898. H. HOFFMEISTER, ibid. **27.** 345. 1898. R. SCHRADER, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 498. 1897. O. RIEGER, ibid. **7.** 863. 1901. W. PFANNHAUSER, ibid. **7.** 698. 1901. R. HELLWIG, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 157. 1901. — [3] Näheres hierüber vgl. W. HITTORF, POGG. Ann. **106.** 513. 1859. A. ROSENHEIM, Ztschr. f. anorg. Chem. **11.** 175. 1896. W. KISTIAKOWSKY, Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 105. 1890.

Methodik der experimentellen Bestimmung der Überführungszahlen.

Wie p. 884 betont wurde, besteht das Wesentliche einer Überführungsbestimmung darin, daß nach beendetem Stromdurchgang die Lösung an einer Stelle, in deren Umgebung die Lösung noch unverändert wird, in zwei Anteile: den Kathodenanteil und den Anodenanteil getrennt wird und daß durch chemische Analyse eines der beiden Anteile die durch die Trennungsstelle hindurchgetretene Kation- und Anionmenge bestimmt werden. Es ist hierzu natürlich erforderlich, den ursprünglichen Gehalt der Lösung zu kennen, um daraus die Ionenmenge des Kathoden- bezw. Anodenanteils, wie sie ohne Stromdurchgang gewesen wäre, berechnen zu können.

In der experimentellen Ausführung können mannigfache praktische Vereinfachungen angewandt werden. Zunächst kann man die gesamte durchgeschickte Elektrizitätsmenge bestimmen, indem man in denselben Stromkreis ein möglichst sicheres Voltameter einschaltet. Da bei Abwesenheit von Nebenschlüssen durch den ganzen Stromkreis die gleiche Elektrizitätsmenge geht, so ist die Summe der mittels Kation durch die Trennungsstelle hinübergewanderten und der mit dem Anion hindurchgewanderten Elektrizitätsmengen gleich der mittels des Voltameters bestimmten. Es genügt also die Ermittelung der Zu- oder Wegwanderung einer der Ionenarten, da sich die der anderen gemäß dem FARADAYschen Gesetz aus der durchgesandten Elektrizitätsmenge ergibt.

Die Analyse nach erfolgter Trennung kann ferner in vierfacher Weise ausgeführt werden: 1. Zunahme des Kathodenraumes an Kation und dessen elektrolytischen Umsetzungsprodukten; 2. Zunahme des Anodenanteils an Anion und dessen elektrolytischen Umsetzungsprodukten; 3. Abnahme des Kathodenraumes an Anion und dessen Umsetzungsprodukten; 4. Abnahme des Anodenraumes an Kation und dessen Umsetzungsprodukten. Welche von diesen gleichberechtigten Analysen vorgezogen wird, hängt von rein praktischen, hauptsächlich analytisch-chemischen Gesichtspunkten ab. Die Analyse darf sich nicht bloß auf die ursprünglichen Ionen selbst erstrecken, sondern muß deren etwaigen Umsetzungsprodukte mit einbegreifen. Bei der Bestimmung der Überführungszahlen von Jodsäure wird z. B. an einer unangreifbaren Kathode Jodsäure zu Jod reduziert. Die Analyse des Anodenanteils müßte sich auf den gesamten Jodgehalt (als Jod und Jodat) vor und nach dem Versuche erstrecken, da jedem Äquivalent des entstandenen Jods ursprünglich ein Äquivalent Jodat entsprach.

Die Bestimmung der Überführung nur eines der angenommenen Ionen, kann, wie schon erwähnt, zu falschen Resultaten führen, wenn Hydrolyse oder andere Nebenreaktionen möglich sind.

Die zu- oder weggewanderte Menge eines Ions kann in zweierlei Weise berechnet werden. Man kann den Gesamtgehalt eines Elektrodenanteils entweder mit dem Gehalt vergleichen, wie er ohne Stromdurchgang in demselben Volumen Lösung gewesen wäre (WIEDEMANN)[1], oder wie er in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gewesen wäre (HITTORF).[2] Letztere Berechnung ist, wie HITTORF nachwies, sowohl praktisch einfacher — da die gesamten Elektrodenanteile stets durch Gewicht bestimmt werden —, wie auch theoretisch richtiger, denn bei Elektrodenvorgängen, die mit Volumänderung verknüpft sind, würde der Elektrolyt als Ganzes eine Verschiebung erleiden und diese Verschiebung würde sich — falls man auf gleiche Volumina berechnet — zu der elektrolytischen Ionenverschiebung algebraisch hinzuaddieren, d. h. für Kation mit einem anderen Vorzeichen wie für Anion.

R. HELLWIG, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 157. 1901. H. MORSE, Ztschr. f. phys. Chem. **41.** 709. 1902. R. KREMANN, Ztschr. f. anorg. Chem. **33.** 99. 1903; **35.** 48. 1903. G. BREDIG, ibid. **34.** 202. 1903. A. COEHN, Ber. chem. Ges. **35.** 2673. 1902.

[1] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **99.** 177. 1856. — [2] W. HITTORF, ibid. **103.** 1. 1858.

Von der oben erwähnten Möglichkeit, Elektroden aus beliebigem Material zu verwenden, wird nach dem Vorgang von HITTORF in der Praxis vielfach Gebrauch gemacht. HITTORF[1] sowie BEIN[2] überzeugten sich durch besondere Versuche, daß die Überführungszahlen tatsächlich unabhängig vom Elektrodenmaterial sind. Als ein für viele Lösungen sehr brauchbares Anodenmaterial hat sich das von HITTORF vorgeschlagene amalgamierte Kadmium bewährt, insbesondere für solche Lösungen, die an einer unangreifbaren Anode gasförmige Produkte geben würden. Um eine etwaige Gasentwickelung an der Kathode zu verhindern, umgibt man sie mit der Lösung eines Schwermetallsalzes, welches kathodisch zum Metall reduziert wird.

Als Beispiel für die Berechnung von Überführungszahlen möge folgende Tabelle über einen Versuch von HITTORF mit KCl dienen.

10,1255 g Lösung vor der Elektrolyse hinterließen nach dem Eindampfen 1,5319 KCl = 0,72801 g Cl. Auf 1 g Wasser kommen daher 0,084715 g Cl.

Das Anodengefäß + Cadmiumanode wog leer vor der Elektrolyse 30,878 g. Nach der Elektrolyse mit Lösung 41,347 g. Die Differenz von 10,469 g ist demnach das Gewicht jener Lösung mit Ausschluß des Cadmiums, welches die Anode verloren hat, d. h. = Gewicht (Wasser + KCl + Cl, welches dem gelösten Cadmium entspricht).

Die im Voltameter ausgeschiedene Silbermenge war = 0,7315 g Ag und entspricht 0,24022 g Cl. Die Analyse des Anodenanteils ergab 3,5474 g AgCl, d. h. = 0,8770 g Cl. Von dieser Menge sind 0,24022 g Cl an Cadmium gebunden, der Rest (die Lösung war neutral geblieben) an K. Die an Kalium gebundene Chlormenge ist mithin 0,8770 − 0,24022 = 0,6368 und entspricht 1,340 g KCl. Im Anodengefäß befinden sich mithin

$$10{,}469\,\mathrm{g} - (1{,}340 + 0{,}24022)\,\mathrm{g} = 8{,}8888\,\mathrm{g}\ \text{Wasser} \quad .$$

Diese Wassermenge enthielt vor der Elektrolyse 0,7530 g Cl, nach der Elektrolyse 0,8770 g Cl. Hinzugekommen: 0,8770 − 0,7530 = 0,1240; da die gesamte durchgetretene Elektrizitätsmenge 0,2402 g Cl entspricht, so ist die Überführung von Chlor in Chlorkalium

$$\frac{0{,}1240}{0{,}2402} = 0{,}516 \quad .$$

Falls diese an den entladenen Ionen „sekundär“ Wasser zersetzen (z. B. bei der Elektrolyse von K_2SO_4-Lösung zwischen Platinelektroden) muß die „sekundär“ zersetzte Wassermenge in Rechnung gezogen werden.[3]

Apparate.

Die Apparate zur Bestimmung von Überführungszahlen bestehen im wesentlichen aus röhrenförmigen Gebilden, die durch passende Vorrichtungen eine Trennung des Inhaltes in mehrere aufeinander folgende Teile gestatten. Prinzipiell ist eine Zweiteilung genügend, meist werden jedoch auch die „mittleren“ Schichten analysiert. Nur eine derartige Analyse kann Gewißheit geben, daß die Fundamentalbedingung eines Überführungsversuches: die unveränderte Zusammensetzung der Lösung in der Nähe der Trennungsschicht tatsächlich erfüllt ist.

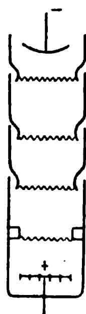
Die praktischen Formen der Überführungsgefäße verfolgen in der Tat alle den Zweck die Störung der obigen Bedingung durch Konvektion, infolge JOULEscher Wärme, infolge Gasentwickelung u. s. w. zu vermeiden. Die Trennung geschieht in mannigfacher Weise und wird weiter unten bei den einzelnen Apparat-

[1] W. HITTORF, POGG. Ann. **103**. 1. 1858. — [2] W. BEIN, WIED. Ann. **46**. 29. 1892. — [3] Über die Art der Berechnung vgl. W. HITTORF, POGG. Ann. **103**. 39. 1858. W. BEIN, WIED. Ann. **46**. 29. 1892. W. STARK, Ztschr. f. phys. Chem. **29**. 397. 1899.

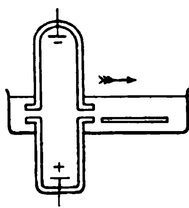
typen besprochen. Die sehr bequeme Verwendung von Membranen behufs Trennung der einzelnen Schichten (poröse Tonplatten, Pergament, Ochsendarm u. s. w.) ist, wie BEIN[1] und HITTORF[2] nachgewiesen haben, nicht ohne weiteres zulässig. Bei allen Elektrolyten kann hierbei eine elektrische Endosmose auftreten. Bei manchen wird hierbei die Lösung als Ganzes ohne Änderung transportiert, bei zahlreichen Elektrolyten und Membranen erfolgt aber eine Änderung der Zusammensetzung. Ein sehr scharfes Mittel, um diese Membranen auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, ist nach HITTORF[3] die Untersuchung der Membranen unter Stromdurchgang im TÖPLERschen Schlierenapparat. Wenn Schlieren auftreten, läßt die Membrane die Lösung nicht unverändert durchtreten. Am indifferentesten sind Ton- und Agarmembranen. Erstere lassen sich indes schwer auswaschen. Pergament- und Darmmembranen sind unbrauchbar bei mehrwertigen Ionen, ferner bei den einwertigen Ionen H, Tl, Ag. Am wenigsten brauchbar scheint Fischblase zu sein.

Im folgenden sind einige Typen der Apparate schematisch angegeben, wie sie zu Überführungsbestimmungen gedient haben.

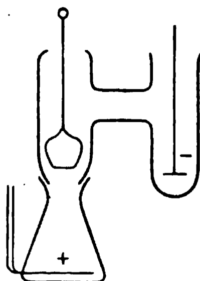
Figur 269 stellt den von HITTORF bevorzugten Apparat mit Membranen dar. Die einzelnen Gefäße sind unten mit dünnen Darmhäuten überspannt und ermöglichen ein bequemes Trennen. Die Anode (meist Cd) befindet sich im



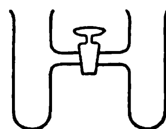
Figur 269.



Figur 270.



Figur 271.



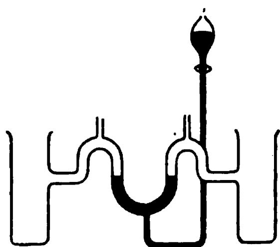
Figur 272.

untersten Gefäß. Die (Platin)-kathode im obersten Gefäß wurde meist mit einer spezifisch leichteren Lösung umgeben.

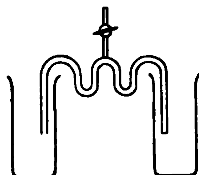
In Figur 270—272 dienen Schliffe bezw. Hähne zur Trennung. In Apparat Figur 270 (HITTORF, COEHN)[4] wird nach beendeter Elektrolyse die obere Glocke in der Richtung des Pfeiles auf eine horizontale Glasplatte geschoben. In Figur 271 (HITTORF, LENZ, HOPFGARTNER, JAHN und SCHÜLER, RIEGER) wird der untere Anodenraum durch Senken des Glasstöpsels abgeschlossen, worauf der ganze rechte Teil des Apparates vom Anodengefäß getrennt werden kann. Der Apparat Figur 272, wie er ursprünglich von WEISKE benutzt wurde (später von LUSSANA, HELLWIG, RIEGER, MATHER u. a.) erfordert sehr weitgebohrte Hähne, wenn Erwärmung durch den Strom vermieden werden soll. BEIN wendet statt der Glashähne breite Gummischläuche mit Quetschhähnen an, was unter Wasser allerdings sehr bedenklich erscheint. Eine andere Art der Trennung wendet BEIN in Figur 273 an, nämlich durch ein verstellbares Quecksilberniveau. Die Anzahl der Tennungsstellen in diesen Apparaten läßt sich natürlich vergrößern, so daß auch eine oder mehrere Mittelschichten analysiert werden können.

[1] W. BEIN, Ztschr. f. phys. Chem. **28**. 439. 1898. — [2] W. HITTORF, ibid. **39**. 613. 1902; **43**. 248. 1903. — [3] W. HITTORF, l. c. — [4] Literaturnachweis s. p. 916.

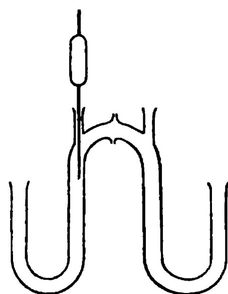
In den Figuren 274, 275 und 276 wird die Trennung durch eine Luftsäule vollzogen. Figur 274 ist der prinzipiell einfachste Apparat (WIEDEMANN, KIRMIS), der indes leichter zu Vermischung Veranlassung gibt, als seine modifizierte Form (STARK). Figur 275 (NOYES) ist ebenfalls eine Abänderung des WIEDEMANNschen Apparates. Er besteht aus zwei durch einen Gummischlauch aneinander gepreßte U-Röhren. Nach der Elektrolyse werden die Enden



Figur 273.

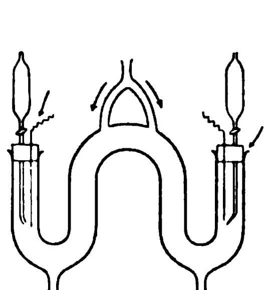


Figur 274.

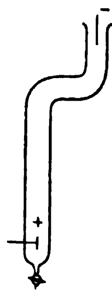


Figur 275.

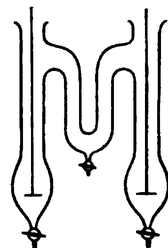
verschlossen und durch Pipettieren durch die Stutzen (s. Figur 275) die Trennung bezw. die Entnahme der Mittelschichten vollzogen. Um die Verwendung fremder Metalle bei Alkali- bezw. Erdalkalisalzen zu vermeiden, und andererseits um die Entstehung von Säure und Alkali an Platinelektroden zu unterdrücken, wendet NOYES den Kunstgriff an, daß er die Lösung in der Nähe



Figur 276.



Figur 277.



Figur 278.

der Elektroden durch Zufluß von Säure bezw. Base dauernd neutral hält. Denselben Kunstgriff wendete auch STEELE und DENISON an, außerdem zapfen sie periodisch oder kontinuierlich die Elektrodenanteile ab und ersetzen sie durch frische Lösung. Hierdurch kann die Versuchsdauer sehr ausgedehnt die Gesamtgehaltsänderung sehr vergrößert werden, was insbesondere bei verdünnten Lösungen von großer Wichtigkeit ist. Es resultiert der Apparat Figur 275, der für verdünnte Lösungen sehr geeignet ist, da die Gefahr der Veränderung der Mittelschicht sehr gering ist. Die prozentische Konzentrationsänderung ist indes klein.

Figuren 277 und 278 stellen Apparate dar, bei denen die Flüssigkeitsanteile nicht mitsamt ihren Gefäßen gewogen werden, sondern aus dem Elektrolysierapparat abgelassen werden (NERNST und LOEB, BEIN, KISTIAKOWSKY, CARRARA). In Figur 278 ist die Gefahr der Vermischung wesentlich geringer als in Figur 277. Die kugelförmigen Erweiterungen in der Umgebung der Elektroden haben den Zweck, den Widerstand und mithin die JOULEsche Wärme und indirekt die Gefahr der Schlierenbildung zu verringern.

Andere Methoden zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit bezw. der Überführungszahl.

Neben der im obigen beschriebenen chemischen Methode zur Bestimmung der Überführungszahlen sind noch andere vorgeschlagen und verwendet worden. Sie scheinen allerdings zurzeit noch nicht den gleichen Grad der Genauigkeit erreicht zu haben, wie die chemische. Andererseits dürften sie bei geeigneter Ausarbeitung mancherlei Aufschlüsse ergeben, welche die chemische Methode nicht imstande ist zu liefern. Sie sollen hier nur kurz aufgezählt werden.

1. Aus dem Unterschiede der elektromotorischen Kräfte einer HELMHOLTZschen Konzentrationskette „mit Überführung" und einer „ohne Überführung" lassen sich die Überführungszahlen der Elektrolyten bestimmen. Der Übelstand der Methode liegt in der Schwierigkeit, genau definierte Elektroden zu erhalten.

H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. I. 840; WIED. Ann. **3.** 201. 1878. — J. MOSER, ibid. **3.** 216. 1878. — P. KÜMMELL, WIED. Ann. **64.** 655. 1898. — D. MC INTOSH, Journ. phys. Chem. **2.** 273. 1898. — P. MUGDAN, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 309. 1899. — A. KENDRICK, ibid. **7.** 52. 1900. — R. GANS, DRUDES Ann. **6.** 315. 1901.

2. Aus dem zeitlichen Verlauf des Polarisationsstromes bei konstanter Polarisation einer umkehrbaren Elektrode, oder aus dem zeitlichen Verlauf der Polarisation bezw. Depolarisation läßt sich Wanderungsgeschwindigkeit des an der Elektrode veränderten Ions berechnen.

H. W. WEBER, WIED. Ann. **7.** 469 u. 536. 1879. — WITKOWSKY, ibid. **11.** 759. 1880. — C. L. WEBER, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** 182. 1889. — SHELDON u. DOWING, Phys. Rev. **1.** 51. 1893. — KLÖSSING, Beibl. **18.** 220. 1894. — TH. DES COUDRES, WIED. Ann. **57.** 232. 1896. — E. SALOMON, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 55. 1897; **25.** 336. 1898. — UHLEMANN, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 516. 1897. — H. J. SAND, Phil. Mag. (6) **1.** 45. 1901; Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 641. 1901. — CHRISTIANSEN, DRUDES Ann. **8.** 787. 1902. — P. STRANEO, Acc. dei Linc. (5) **11.** (I) 58. 171. 1902. — F. G. COTTRELL, Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 385. 1903. — E. BRUNNER, ibid. **47.** 56. 1904. — U. GRASSI, ibid. **44.** 360. 1903.

3. Aus der Geschwindigkeit, mit der eine Grenze zwischen zwei aneinanderstoßenden Elektrolyten sich unter dem Einfluß des Stromes fortbewegt, lassen sich beim Innehalten gewisser Versuchsbedingungen die Wanderungsgeschwindigkeiten bestimmen (sogen. „direkte Methode"). Diese Methode verspricht große Anwendbarkeit, ist indes noch nicht vollkommen ausgearbeitet.

O. LODGE, Brit. Assoc. Rep. **1886.** 389. — W. C. WHETHAM, Phil. Trans. **184.** A. 337. 1893; **186.** A. 507. 1895; Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 220. 1893. — C. L. WEBER, ibid. **4.** 182. 1889; Ber. Akad. d. Wiss. Berlin **1897.** 936. — F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **62.** 209. 1897. — W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 308. 1897. — O. MASSON, Phil. Trans. **192.** A. 331. 1899; Ztschr. f. phys. Chem. **29.** 501. 1898. — B. D. STEELE, ibid. **40.** 689. 1902. — R. ABEGG u. W. GAUSS, ibid. **40.** 737. 1902. — R. B. DENISON, Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 575. 1903.

Zahlenwerte der Überführungszahlen wässeriger Lösungen der wichtigsten Elektrolyte.

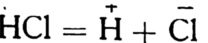
In der folgenden tabellarischen Übersicht sind die bisher zuverlässigsten Bestimmungen von Anionüberführungszahlen zusammengestellt. Da die Zahlen der einzelnen Beobachter (trotzdem die älteren weniger sicheren Versuche nicht berücksichtigt wurden) voneinander Abweichungen zeigen, so sind die Versuchsbedingungen durch kurze Bemerkungen charakterisiert. Von den zahlreichen HITTORFschen Versuchen mit Membranen sind nur diejenigen Elektrolyte aufgenommen, bei denen der TOEPLERsche Apparat die Indifferenz der Membranen erwiesen hat. Mittelwerte aus den Zahlen verschiedener Beobachter zu nehmen erscheint zurzeit noch nicht statthaft, da einmal die mutmaßliche Genauigkeit außerordentlich verschieden ist, zweitens aber noch systematische Fehler vorzuliegen scheinen, denn häufig unterscheiden sich die Zahlen verschiedener

Forscher um mehr als die mittleren Fehler der Resultate. Schätzungsweise kann angenommen werden, daß die Zahlen von HITTORF und BEIN, KUSCHEL einen mittleren Fehler von ± einer Einheit der zweiten Stelle aufweisen, während die Messungen der JAHNschen Schule, von NOYES, sowie STEELE und DENISON rund 5—10 mal genauer sind. Versuche, die von den Autoren selbst als weniger zuverlässig bezeichnet sind, sowie solche, bei denen die näheren Versuchsbedingungen nicht angegeben sind, sind nicht berücksichtigt worden.

In der folgenden Zusammenstellung enthält die Spalte

- I den Namen des Forschers sowie den Literaturhinweis (p. 916);
- II (V) die Molekularverdünnung, d. h. die Anzahl Liter, in dem ein Formelgewicht gelöst ist;
- III (T) die Temperatur in Celsiusgraden;
- IV (N) die Zahl der Beobachtungen;
- V ($\bar{n}$) die Überführungszahl des Anions. Die Null links vom Komma ist weggelassen; die dritte Dezimale ist nötigenfalls von der vierten durch einen Punkt getrennt, z. B. bedeutet ,166·3 ± 0·4 = 0,1663 ± 0,0004. Die eingeklammerten Zahlen geben die gefundenen Extremwerte an.
- VI kurze Angabe des Apparates, speziell der Trennungsmethode. A bedeutet Anode, K Kathode;
- VII die Anteile, welche analysiert werden und deren angenähertes Volum (A = Anodenanteil, K = Kathodenanteil, M_1, M_2 u. s. w. = Mittelschichten);
- VIII Analysenmethode;
- IX die Menge des im Voltameter ausgeschiedenen Silbers, was zusammen mit V und VII angenähert die prozentische Konzentrationsänderung und mithin den Analysenfehler zu berechnen gestattet;
- X die Versuchsdauer;
- XI wo die Spalte XI nicht ausreicht, sind etwaige erforderliche Bemerkungen direkt in die Tabelle eingeschaltet.

Die Tabelle ist in der Reihenfolge: Säuren, Basen, Salze angeordnet, letztere nach Kationen geordnet. Bei der Formel der Elektrolyten ist diejenige Ionenspaltung angegeben, welche der Berechnung zugrunde gelegt ist.



$HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}$

HITTORF 1	0,1		1	**,319**	Darm, A = Cd	A = 15	AgCl gewogen	1,3		In diesen Konzentrationen verursacht die Darmmembran keine Störungen.
	0,36	7,4°	1	**,193**	„	A = 10	„	1,3		
	1,4	7,6	1	**,168**	„	A = 10	„	0,4		
	3,0	7,6	1	**,161**	„	A = 60	„	0,5		
BEIN 1	70 u. 200	9°	2	**,167** (,166; ,168)	Schliffe	A = 200 M = 200 K = 200	VOLHARD titr. modif.	0,03 und 0,06	45′ bezw. 100′	Wird n aus dem ursprüngl. Gehalt der Lösung für Anoden- u. Kathodenraum getrennt berechnet, so ergibt sich $\bar{n}_A$ = ,171 und ,168 $\bar{n}_K$ = ,154 und ,167
	7	14	1	**,171**	Ausfluß	A = 35 M = 1 K = 60	„	0,1	70′	Aus ursprüngl. Gehalt berechnet $\bar{n}_A$ = ,174, $\bar{n}_K$ = 164
	15	19	2	**,167** (,165 u. ,168)	Ausfluß	A = 40 M = 30 K = 30	„	0,1	140′	Aus ursprüngl. Gehalt berechnet $\bar{n}_A$ = ,232 und ;179 $\bar{n}_K$ = ,263 und ,160
	100	50	2	**,199** (,199 u. ,199)	Quecksilber	A = 250 K = 300	„	0,1	50′	Aus ursprüngl. Gehalt berechnet $\bar{n}_A$ = ,199 und ,204 $\bar{n}_K$ = ,199 und ,194
	7—15	77	3	**,219** (,206[1]—,232)	Abfluß	A = 80—40 M = 0—10 K = 50—60	„	0,12	80′	Aus ursprüngl. Gehalt berechnet $\bar{n}_A$ = ,209; ,217; ,220 $\bar{n}_K$ = ,238; ,218; ,216
	100	96	3	**,252** (,239—,259)	Quecksilber	A = 200 K = 300	„	0,1	50′	Aus ursprüngl. Gehalt berechnet $\bar{n}_A$ = ,176; ,194; ,247 $\bar{n}_K$ = ,329; ,353; ,270
BEIN 2	17	21	1	,167	Tondiaphr.	A = K = 70	„	0,1	120′	

Unter Hinzufügung weniger sicherer Versuche gibt BEIN folgende Zusammenstellung:

v = 5—200

t	$\bar{n}$	$\bar{n}_{ber.}$
9°	,167	,165
16,5	,170	,182
50	,199	,202
77	,219	,226
96,5	,252	,244

Eine Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht nachweisbar.

Der Temperatureinfluß läßt sich durch die Formel

$$\bar{n}_t = 0{,}157 + 0{,}0009\,t$$

darstellen.

[1] Scheint Rechenfehler zu sein. Aus den mitgeteilten Zahlen ergibt sich der Wert 0,212.

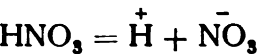
(Fortsetzung.)

HOPFGARTNER	1,1—1,25	14—20°	9	**,158** (,147—,173)	Schliffe A = Cd	A = 110 bezw. 30 M = 110	Cl titriert nach VOLHARD	0,7 bis 2,3	70 bis 370′	
	2	13—26	9	**,167** (,148—,185)	„	A = 110 M = 110	„	0,7 bis 1,7	15 bis 180′	
	5	17—19	4	**,164** (,161—,167)	„	„	„	1,3	100′	
	10	15—18	5	**,167** (,155—,174)	„	„	„	0,8	100 bis 300′	
JAHN und BOGDAN	32—111	18—19°	17	**,174** ± 1 (,167—,178)	Schliffe A = Zn K = $CuSO_4$ + Cu	A = 650 M	„	0,2 bis 0,5′	—	Gehaltsänderung der Mittelschicht ohne Berücksichtigung des Vorzeichens 1‰; mit Berücksichtigung des Vorzeichens + 0,6‰ (+ 3‰ bis − 1‰).
	Eine Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht nachweisbar									
NOYES u. SAMMET	20	20°	9 Versuche 18 Bestimmungen	**,166·0** ± 0·3 (,164·5—,169·2)	Trennung durch Abpipettieren K = Pt A = Ag	A = 470, M_1 = 150, M_2 = 180, M_3 = 150, K = 450	AgCl gewichtsanalytisch	2 × 0,8 (2 Voltameter	180′	Die Gehaltsänderung der indifferenten Schicht M_2 beträgt nur in einem Falle 1% der Gesamtänderung, im Mittel nur 0,3%.
	Aus Anodenanteil allein			,165·8 ± 0·4 (,164·5—,168·2)						NOYES u. SAMMET vergleichen gleiche Gewichtsmengen Lösung vor u. nach der Elektrolyse. Ihre Zahlen unterscheiden sich daher ein wenig von den hier mitgeteilten.
	Aus Kathodenanteil allein			,166·3 ± 0·4 (,164·7—,169·2)						
	60	20°	10 Versuche 25 Bestimmungen	**,167·1** ± **0·23** (,164·1—,169·0)	Trennung durch Abpipettieren K = Pt A = Ag	A = 400, M_1 = 180, M_2 = 200, M_3 = 180, K = 300	AgCl gewichtsanalytisch. Kathodenanteil außerdem mit $Ba(OH)_2$ titriert	2 × 0,3 (2 Voltameter)	180′	Die durch Titration verbrauchte Barytlauge wurde gewogen. Ein Versuch, bei dem ein Analysenfehler von 4% der Überführung auftrat, ist nicht berücksichtigt.
	Aus Anodenanteil (AgCl)			,167·2 ± 0·3 (,166·2—,169·0)						
	Aus Kathodenanteil (AgCl)			,166·7 ± 0·45 (,164·1—,169·0)						
	Aus Kathodenanteil ($Ba(OH)_2$)			[illegible]						

		14 Bestimmungen	[illegible] (,160·5—,170·9)	Trennung durch Abpipettieren A = Ag K = Pt	K = [illegible] M_1 = 150 M_2 = 180 A = 400	AgCl gewichtsanalytisch	3 × 0,2 (2 Voltameter)	180′	Bei der Berechnung [illegible] Versuch vernachlässigt. Bei vier Versuchen wurde Anodenanteil nicht analysiert.
Wie oben berechnet:									
aus Anodenanteil (AgCl)			,168·3 ± 0·9 (,165·9—,170·9)						
aus Kathodenanteil (MgCl)			,166·5 ± 0·8 (,160·5—,169·4)						
60	20°	5 14 Bestimmungen	**,158·6 ± 0·2** (,157·1—,159·6)	Trennung durch Abpipettieren A = Ag K = Pt	A = 400 M_1 = 200 M_2 = 200 M_3 = 200 K = 300	AgCl gewichtsanalytisch. Kathodenanteil außerdem mit $Ba(OH)_2$ titriert	2 × 0,3 (2 Voltameter)	180′	Die zur Titration verbrauchte Barytmenge wurde gewogen. Bei der Berechnung ist ein Versuch unberücksichtigt geblieben, bei dem ein Analysenfehler = 4% der überführten Menge. Änderung der neutralen Schicht im Mittel = 0,3% der überführten Menge.
Aus Anodenanteil (AgCl)			,158·5 ± 0·4 (,157·1—,159·4)						
Aus Kathodenanteil (AgCl)			,159·0 ± 0·2 (,158·3 —,159·6)						
Aus Kathodenanteil (BaO_2H_2)			,158·2 ± 0·4 (,157·1—,159·2)						
60	30°	5 15 Bestimmungen	**,177·2 ± 0·14** (,176·1—,177·9)	Trennung durch Pipettieren A = Ag K = Pt	A = 300 M_1 = 200 M_2 = 200 M_3 = 200 K = 300	AgCl gewichtsanalytisch. Kathodenanteil außerdem mit $Ba(OH)_2$ titriert	2 × 0,3 (2 Voltameter)	180′	Die zur Titration verbrauchte Barytmenge wurde gewogen. Bei der Berechnung wurde ein Versuch vernachlässigt, bei dem der Unterschied der Baryttitration und der HgCl-Bestimmung = 5% der Überführung beträgt. Änderung der neutralen Schicht im Mittel = 0,5% der überführten Menge.
Wie oben berechnet:									
a) Aus Anodenanteilen (AgCl)			,177·5 ± 0·3 (,176·3—,177·9)						
b) Aus Kathodenanteil (AgCl)			,177·2 ± 0·2 (,176·1—,177·6)						
c) Aus Kathodenanteil (BaO_2H_2)			,177·0 ± 0·1 (,176·8—,177·3)						

Zusammenstellung der Mittelwerte:

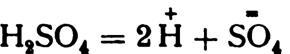
	10°	20°	30°
t = / v = 20	—	**,166**	—
60	**,159**	**,167**	**,177**
180	—	**,167**	—



$HNO_3 = \overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3}$

JAHN und BUKSCH-NEWSKI	4—150	18—19°	23	**,170 ± 0·5** (,165—,173)	Schliffe A = Ag	A = 300—700 M	Säure titriert	0,2—4		Gehaltsänderung d. Mittelschicht ohne Berücksichtigung d. Vorzeichens 0,5‰; mit Berücksichtigung +0,1‰ (−1,5‰; +1,5‰) des ursprünglichen Gehalts.

Eine Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht nachweisbar.



$H_2SO_4 = 2\overset{+}{H} + \overset{=}{SO_4}$

BEIN 1	4	11°	2	**,174** (,174 u. ,175)	Quetschhahn K = Pt; A = Cd	A = 40 K = 50	$BaSO_4$ Gewicht	0,12	70′	Gehaltsbestimmung durch Titration mit NH_3 und Methylorange gibt stark abweichende Resultate.
	4	96,5°	1	**,304**	Abfluß K = Pt; A = Cd	A = 50 K = 50	„	0,10	86′	

Unter Hinzufügung weniger sicherer Versuche findet BEIN für $v = 4$

t =	11	28	96°
$\bar{n}$ =	,175	,200	,304

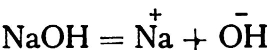
$\bar{n}_t = 0{,}160 + 0{,}0015\,t$

STARK	0,07	16°	2	**,644** (,57—,72)	Trennung durch Luftsäule, A = K = Pt	A = K = 15	NaOH titr.	0,8		Die Natronlauge wurde eingestellt fertig bezogen. Auf die Entstehung v. Perschwefelsäure an der Anode wurde bei der Titration keine Rücksicht genommen. Eine Reduktion der konzentrierten H_2SO_4 an der Kathode wird nicht erwähnt. In jedem Versuch wurde sowohl Anodenanteil wie Kathodenanteil titriert. Die Zahl der Bestimmungen ist doppelt so groß, wie die Zahl der Versuche.
	0,09	47	1	**,709** (,68—,74)	„	„	„	„		
	0,09	29	1	**,569** (,53—,60)	„	„	„	„		
	0,1	15	1	**,497** (,45—,54)	„	„	„	„		
	0,14	36	1	**,450** (,445—,455)	„	„	„	„		
	0,2	36	4	**,277** (,26—,29)	„	„	„	„		
	0,2	5	2	**,218** (,20—,23)	„	„	„	„		
	1,7	7	1	**,191** (,190—,191)	„	„	„	„		
	1,7	16	1	**,198** (,19—,20)	„	„	„	„		
	17	31	1	**,304** [illegible]	„	„	„	„		



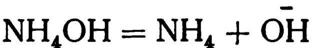
$KOH = \overset{+}{K} + \overset{-}{OH}$

KUSCHEL	1,2—10	20°	6	**,737** (,73—,75)	Tonplatten A = K = Pt	K = 60	K_2SO_4 gew.	0,1—0,6		



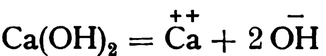
$NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$

KUSCHEL	0,9—9	20—25°	6	**,827** (,80—,85)	Tonplatten A = K = Pt	K = 60	Na_2SO_4 gew.	0,1—1		
BEIN 1	25	25°	1	**,799**	Quetschhahn A = K = Pt	A = 60 K = 50	Mit H_2SO_4 titriert (?)	0,08	60′	Aus ursprünglichem Gehalt für Anoden- und Kathodenraum getrennt berechnet: $\bar{n}_A = 0{,}770$ und $\bar{n}_K = {,}827$. Eine Fehlermöglichkeit liegt in der Verwendung von Gummi (BEIN nimmt Superoxydbildung an der Anode an).



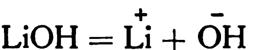
$NH_4OH = NH_4 + \overset{-}{OH}$

BEIN 1	20	21°	1	**,562**	Quetschhahn A = K = Pt	A = 60 K = 50	Mit H_2SO_4 titriert (?)	0,04	960′	Wegen der langen Versuchsdauer scheint die gefundene Zahl sehr unsicher zu sein.



$Ca(OH)_2 = \overset{++}{Ca} + 2\,\overset{-}{OH}$

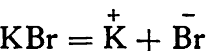
BEIN 1	70	24,5°	1	**,786**	Quetschhahn A = K = Pt	A = 60 K = 50	Mit H_2SO_4 titriert	0,1	100′	



$LiOH = \overset{+}{Li} + \overset{-}{OH}$

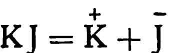
KUSCHEL	2,5—5	21°	3	**,861** (,857—,865)	Tonplatten A = K = Pt	K = 60	Li_2SO_4 gew.	0,1—0,5		

BOGDAN				(,501—,500)						sichtigung — 1,3 °/₀₀ (— 0 °/₀₀ und + 1,2 °/₀₀) des ursprünglichen Gehalts.
	Eine Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht nachweisbar.									
STEELE u. DENISON	200—400		9	,504 ± 1·5 (,501—,509)	Dauernder Durchfluß, dauernde Neutralisation.	K = 3000 M = 200	AgCl gewogen	0,2—0,5	400 bis 2000′	



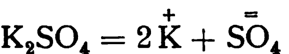
$$KBr = \overset{+}{K} + \overset{-}{Br}$$

JAHN und BOGDAN	29—94	18—19°	9	,505 ± 0·6 (,507—,502)	Schliffe A = Zn	A = 700 M	VOLHARD titr.	0,25 bis 0,55		Gehaltsänderung der Mittelschicht ohne Berücksichtigung des Vorzeichens 1 °/₀₀; mit Berücksichtigung — 0,1 °/₀₀ (— 2,2 °/₀₀ bis + 2 °/₀₀).
	Eine Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht nachweisbar.									



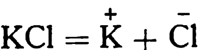
$$KJ = \overset{+}{K} + \overset{-}{J}$$

HITTORF 1	0,45	11°	1	,512	Darmmembrane A = Cd; K = Pt	A = 40	AgJ gewichtsanalytisch	1,4		Die Mittelschicht wurde qualitativ auf Cadmium untersucht.
	0,67	14	1	,511	"	A = 11	"	0,5		"
	1,4	12	1	,511	"	A = 40	"	0,8		"
	28	3	1	,492	"	A = 200	"	0,4		"
BEIN 1	20	24,5°	1	,505	Quetschhahn A = Cd K = Pt	A = 50 K = 60	VOLHARD titr. modif.	0,08	120′	Aus ursprünglichem Gehalt für Anoden- u. Kathodenraum getrennt berechnet $\bar{n}_A = 0,501$; $\bar{n}_K = 0,510$



$$K_2SO_4 = 2\overset{+}{K} + \overset{=}{SO_4}$$

NOYES	10	25°	3	,493·1 (,491·9—,494·1)	Trennung durch Pipette. Zufluß v. Säure z. Kathode K = Pt	K = 500 M_1 = 150 M_2 = 150	K_2SO_4 gewogen	2—4	400′	
	50	25°	3	,496·2 (,495·8—,496·8)	"	"	"	0,5	300′	



$$KCl = \overset{+}{K} + \overset{-}{Cl}$$

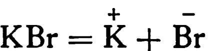
HITTORF 1	0,4—33	4—12°	6	**,511** (,516,—,503)	Darmmembrane A = Cd K = Pt in HCl	A = 10—200 M qualitativ auf Cd	AgCl gewichtsanalytisch	0,4—1		
	0,5—20	5—9°	3	**,518** (,516—,520)	Darmmembrane A = Cd K = Pt in HCl	A_1 = 10—200 M qualitativ auf Cd	KCl gewichtsanalytisch	0,6—0,8		
	0,4	—	4	**,512** (,509—,520)	Darmmembrane A = Zn K = Pt	A = 10 M qualitativ auf Zn	AgCl gewichtsanalytisch	0,6—1	90′ bis 200′	
	0,4	—	2	**,519** (,516—,522)	Darmmembrane A = Zn K = Pt	A = 10 M qualitativ auf Cd	KCl gewichtsanalytisch	1,0		
	7,3	—	4	**,507** (,505—,509)	Darmmembrane A = Cd K = Pt	A = 200 M qualitativ auf Cd	AgCl gewichtsanalytisch	0,8—1,8		
	7,3	—	4	**,511** (,508—,513)	Darmmembrane A = Cd K = Pt	A = 200 M qualitativ auf Cd	KCl gewichtsanalytisch	0,9—1,3		
	0,3—0,4	—	2	**,501** (,502—,500)	Darmmembrane A = K = Pt	K = 15 M qualitativ auf KOH	AgCl gewichtsanalytisch	0,3—0,7		
	Legt man den beiden letzten Versuchen, ferner allen denen, wo der Gehalt als KCl bestimmt wurde, das halbe Gewicht bei, so ergibt sich als Mittel **,511**. Eine Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur ist nicht nachweisbar.									
HITTORF 2	4,4	17°	1	**,509**	Darmmembrane	A = 40	AgCl gewogen	0,4	60′	
BEIN 1	85	10°	2	**,505** (,504 u. ,507)	Schliffe	A = 200 M = 200 K = 300	Cl nach VOLHARD titriert	0,06 u. 0,07	100′ u. 120′	Aus ursprüngl. Gehalt f. Anoden- u. Kathodenraum getrennt ber. $\bar{n}_A$ = ,507 und ,512 $\bar{n}_K$ = ,502 und ,489
	12	12°	1	**,505**	Abfluß	A = 30; M = 6 K = 50	—	0,12	90′	$\bar{n}_A$ = ,495 $\bar{n}_K$ = ,503

Unter Hinzufügung von Versuchen von geringerer Genauigkeit findet BEIN:

v =	5	100
t	11°	76°
$\bar{n}$	,508	,513

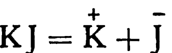
Eine Abhängigkeit von der Konzentration ist nicht nachweisbar

JAHN und BOGDAN	30—120	18—19°	11	,503 ± 0·6 (,501—,506)	Schliffe A = Zn	A = 650 M	VOLHARD titr. modif.	0,3—0,7		Gehaltsänderung d. Mittelschicht ohne Berücksichtigung d. Vorzeichens 2 °/₀₀; mit Berücksichtigung — 1,3 °/₀₀ (— 6 °/₀₀ und + 1,2 °/₀₀) des ursprünglichen Gehalts.
	Eine Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht nachweisbar.									
STEELE u. DENISON	200—400		9	,504 ± 1·5 (,501—,509)	Dauernder Durchfluß, dauernde Neutralisation.	K = 3000 M = 200	AgCl gewogen	0,2—0,5	400 bis 2000′	



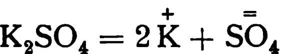
$$KBr = \overset{+}{K} + \overset{-}{Br}$$

JAHN und BOGDAN	29—94	18—19°	9	,505 ± 0·6 (,507—,502)	Schliffe A = Zn	A = 700 M	VOLHARD titr.	0,25 bis 0,55		Gehaltsänderung der Mittelschicht ohne Berücksichtigung des Vorzeichens 1 °/₀₀; mit Berücksichtigung — 0,1 °/₀₀ (— 2,2 °/₀₀ bis + 2 °/₀₀).
	Eine Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht nachweisbar.									



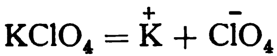
$$KJ = \overset{+}{K} + \overset{-}{J}$$

HITTORF 1	0,45	11°	1	,512	Darmmembrane A = Cd; K = Pt	A = 40	AgJ gewichtsanalytisch	1,4		Die Mittelschicht wurde qualitativ auf Cadmium untersucht.
	0,67	14	1	,511	„	A = 11	„	0,5		„
	1,4	12	1	,511	„	A = 40	„	0,8		„
	28	3	1	,492	„	A = 200	„	0,4		„
BEIN 1	20	24,5°	1	,505	Quetschhahn A = Cd K = Pt	A = 50 K = 60	VOLHARD titr. modif.	0,08	120′	Aus ursprünglichem Gehalt für Anoden- u. Kathodenraum getrennt berechnet $\bar{n}_A = 0{,}501$; $\bar{n}_K = 0{,}510$



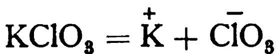
$$K_2SO_4 = 2\overset{+}{K} + \overset{=}{SO_4}$$

NOYES	10	25°	3	,493·1 (,491·9—,494·1)	Trennung durch Pipette. Zufluß v. Säure z. Kathode K = Pt	K = 500, M_1 = 150, M_2 = 150	K_2SO_4 gewogen	2—4	400′	
	50	25°	3	,496·2 (,495·8—,496·8)	„	„	„	0,5	300′	



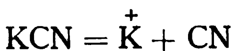
$$KClO_4 = \overset{+}{K} + \overset{-}{ClO_4}$$

HITTORF 1	16	1	,463	Membrane A = Cd	A = 220 M qual.	K_2SO_4 gewogen	0,3	



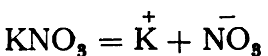
$$KClO_3 = \overset{+}{K} + \overset{-}{ClO_3}$$

HITTORF 1	3	1	,445	Membrane A = Cd	A = 60	K_2SO_4 gewogen	0,3	
	14	1	,462		A = 200	„	0,4	



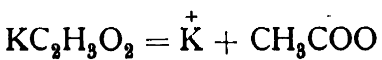
$$KCN = \overset{+}{K} + CN$$

HITTORF 1	0,5—7	2	,465 (,470—,457)	Tonplatten A = Ag	A = 12—50	AgCN gewogen	0,1—0,4	Wegen Hydrolyse sind Zahlen unsicher.



$$KNO_3 = \overset{+}{K} + \overset{-}{NO_3}$$

HITTORF 1	0,5	1	,479	Darm A = Cd	A = 10 M qual.	Als KNO_3 gewogen	0,6	
	1	1	,487	„	A = 60 M = 60	„	0,8	
	3	1	,494	Darm A = Ag	„	„	0,4	
	10	1	,497	„ A = Cd	„ A = 200 M = 200	„	0,7	



$$KC_2H_3O_2 = \overset{+}{K} + CH_3COO$$

HITTORF 1	0,13—9,4	5	,334 (,324—,343)	Darm A = Cd	A = 10—200 M qualit.	Geglüht und als KNO_3 gewogen	0,4—1,2	

NaCl = Na + Cl

HITTORF 1	0,2	13°	1	**,648**	Darm, A = Cd	A = 10	AgCl gewogen	1,0		
	0,3	9	2	**,647**	„	„	AgCl bezw. NaCl gewogen	1,0		
	1,2	16	1	**,634**	„	A = 30	AgCl gewogen	1,0		
	6	17	1	**,628**	„	„	„	0,4		
	18—19	6	4	**,620** (,613—,622)	„	A = 200	AgCl bezw. NaCl gewogen	0,5		
BEIN 1	70—200	10°	3	**,617** (,611—,626)	Schliffe	A = 200 M = 200 K = 300	Cl titriert (VOLHARD)	0,03 bis 0,1	100′ bis 150′	Aus ursprünglichem Gehalt für Anoden- und Kathodenraum getrennt berechnet $\bar{n}_A$ = ,624; ,637; ,611 $\bar{n}_K$ = ,619; ,578; ,607
	14	11	3	**,615** (,611—,621)	Abfluß	A = 30—40 M = 0—6 K = 50—60	„	0,1	90′ bis 180′	$\bar{n}_A$ = ,597; ,596; ,625 $\bar{n}_K$ = ,612; ,620; ,611
	17	18,5	1	**,608**	Quetschhahn	A = 30 K = 70	„	0,12	160′	$\bar{n}_A$ = ,612 $\bar{n}_K$ = ,615
	85	51	2	**,583** (,578 u. ,587)	Quecksilber	A = 200 K = 300	„	0,1	100′	Der ursprüngliche Gehalt nicht mitgeteilt.
	7 u. 14	76	2	**,581** (,586 u. ,575)	Abfluß	A = 30 M = 0 u. 3 K = 60	„	0,09 u. 0,16	100′ u. 140′	$\bar{n}_A$ = ,594 und ,575 $\bar{n}_K$ = ,574 und ,575
	17	96	1	**,559**	Abfluß	A = 40 K = 50	„	0,1	90′	$\bar{n}_A$ = ,560 $\bar{n}_K$ = ,559
	85	97	2	**,547** (,543 u. ,551)	Quecksilber	A = 250 K = 300	„	0,1	90′	$\bar{n}_A$ = ,544; ,558 $\bar{n}_K$ = ,529; ,540
	Unter Hinzufügung weniger sicherer Versuche gibt BEIN folgende Tabelle:			(see table below)			Abhängigkeit von Konzentration nicht nachweisbar. Temperatureinfluß entspricht der Formel: $\bar{n}_t = 0{,}622 - 0{,}00074\,t$			
BEIN 2	17	21	2	**,601** (,60062), 0	Ton- (A = Cd)	A = 70	„	0,08	80′	

v = 3—200

t	10°	12°	51°	76°	95°	97°
$\bar{n}$	,615	,613	,583	,578	,557	,547
$\bar{n}_{ber.}$	,615	,613	,584	,566	,552	,550

(Fortsetzung.)

HOPF-GARTNER	10	16—17°	3	**,617** (,610—,628)	Schliffe A = Cd	A = 130 M	Cl titriert nach VOLHARD	0,8	200 bis 300′	
	5	13—19	2	**,622** (,621—,622)	„	„	„	0,8 u. 1,8	180 u. 270	
	2	9—23	3	**,623** (,620—,626)	„	„	„	0,7—1,6	40—70	
	1,1—1,25	13—20	6	**,635** (,630—,638)	„	A = 130 u. 30 M	„	1,5—2,3	90 bis 140	
JAHN und BOGDAN	28—117	18—19°	12	**,604 ± 0·4** (,606—,603)	Schliffe A = Zn	A = 700 M	VOLHARD titr. modif.	0,2—0,5		Gehaltsänderung der Mittelschicht ohne Berücksichtigung des Vorzeichens 0,5 ‰; mit Berücksichtigung + 0,4 ‰ (− 0,4 ‰ bis + 1,2 ‰) des ursprünglichen Gehalts.
	Eine Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht nachweisbar.									

$$NaBr = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Br}$$

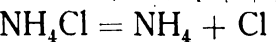
BEIN 1	20	22°	1	**,625**	Quetschhahn A = Cd K = Pt	A = 50 K = 60	VOLHARD titriert modif.	0,08	640′	Aus ursprünglichem Gehalt berechnet (für Anoden- und Kathodenraum): $\bar{n}_A = 0{,}623$; $\bar{n}_K = 0{,}608$.
JAHN, BOGDAN u. OPPENHEIMER	31—163	18—19°	21	**,605 ± 0·4** (,608—,601)	Schliffe A = Zn	A = 730 M	VOLHARD titriert	0,15 bis 0,6		Gehaltsänderung der Mittelschicht ohne Berücksichtigung des Vorzeichens 1 ‰; mit Berücksichtigung − 0,5 ‰ (− 7 ‰ bis + 1,3 ‰) des ursprünglichen Gehalts.
	Abhängigkeit von der Verdünnung nicht nachweisbar.									

$$NaJ = \overset{+}{Na} + \overset{-}{J}$$

HITTORF 1	3,3		1	**,626**	Darm, A = Cd	A = 30	AgJ gewogen	0,4		

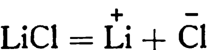
$$NaNO_3 = \overset{+}{Na} + \overset{-}{NO_3}$$

HITTORF 1	0,18		1	**,588**	Darm	A = 14	NaNO₃ gewogen	1,2		
	0,25	9°	1	**,600**	„	A = 10	„	0,8		
	3—11	10—18	4	**,614** (,613—,615)	„	A = 60—200	„	0,3—0,7		
BEIN 1	20	19°	1	[illegible]	Quetschhahn [illegible]	[illegible]	[illegible]	0,04	[illegible]	



$$NH_4Cl = NH_4 + Cl$$

BEIN 1	20	21°	1	,513	Quetschhahn	A = 50 K = 60	Cl titriert nach VOLHARD	0,08	680′	
	17	18	1	,501	Abfluß	A = 30 M = 30 K = 30	„	0,09	210	

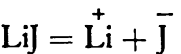


$$LiCl = \overset{+}{Li} + \overset{-}{Cl}$$

BEIN 1	17	23°	2	,676 (,676 u. ,677)	Quetschhahn	A = 30 K = 60	Cl titriert nach VOLHARD	0,09 0,1	90′ 130	
	100	20	2	,624 (,620 u. ,629)	Quecksilber	A = 200 K = 300	„ „	0,1 0,08	280 160	
	100	97,5	1	,623	Quecksilber	A = 200 K = 300	„	0,08	60	
	Unter Hinzufügung von weniger sicheren Versuchen gibt BEIN folgende Tabelle:				$v =$ 5—20 100 $t =$ 20° ,672 ,624 97 ,610 ,621		Eine merkliche Abhängigkeit von der Konzentration ist nur bei tiefen Temperaturen vorhanden			
JAHN u. GOLDHABER	4	18 - 19°	3	,700 (,703—,698)	Schliffe A = Zn	A = 300 M	VOLHARD titr. modif.	0,8		
	8	„	3	,688 (,791—,684)	„	A = 300 M	„	0,8		
	16	„	3	,684 (,686 - ,681)	„	A = 300 M	„	0,5		
	32—120	„	18	,670 ± 0·7 (,663—,675)	„	A = 330 M	„	0,3—0,5		Mittelschicht wurde nur bei einem Teile der Versuche analysiert.
	Innerhalb des letzten Konzentrationsgebietes Abhängigkeit von Verdünnung nicht nachweisbar.									
KUSCHEL	0,145	18°	1	,773	Darm A = Cd K = Pt	A = 20 M qualitativ auf Cd und freie Säure	AgCl gew.	0,2—0,5		Nach HITTORF sind Darmmembranen bei LiCl zulässig.
	0,312	21	2	,753 (,751—,755)	„	„	„	„		
	0,56—1,24	16—19	6	,739 (,728—,746)	„	„	„	„		

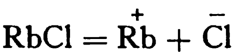
(Fortsetzung.)

KUSCHEL	4,26	15°	2	,718 (,711—,726)		A = 20 M qual. auf Cd u. freie Säure	AgCl gew.	0,2—0,5		
	9	14	2	,699 (,694—,705)		A = 100	,,	,,		
	24	17	2	,674 (,670—,674)		,,	,,	,,		



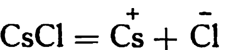
$$LiJ = \overset{+}{Li} + \overset{-}{J}$$

KUSCHEL	0,3—1,5	17—20°	6	,716 (,700—,744)	Darm A = Cd K = Pt	A = 20 M qualitativ auf Cd und Säure	AgJ gew.	0,2		Nach HITTORF sind Darmmembranen bei LiJ zulässig.
	3,1—13,5	16—19	5	,697 (,683—,707)	,,	,,	,,	,,		
	27	14	3	,702 (,692—,709)	,,	A = 100	,,	,,		
	70	14	2	,682 (,680—,684)	,,	,,	,,	,,		



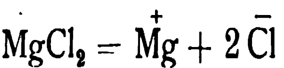
$$RbCl = \overset{+}{Rb} + \overset{-}{Cl}$$

BEIN 1	20	22°	1	,515	Quetschhahn	A = 50 K = 50	VOLHARD titr.	0,06	35′	



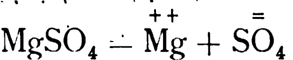
$$CsCl = \overset{+}{Cs} + \overset{-}{Cl}$$

BEIN 1	20	22°	1	,508	Quetschhahn	A = 50 K = 50	VOLHARD titr.	0,05	40′	



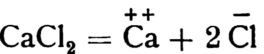
$$MgCl_2 = \overset{+}{Mg} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

HITTORF 2	0,7	23°	1	,719	Seidendiaphragma	A = 18	AgCl gew.	0,6	80′	
	0,7	24	1	,649	,,	A 28	,,	0,2	60′	
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	



$$MgSO_4 = \overset{++}{Mg} + \overset{=}{SO_4}$$

BEIN 1	50	24°	1	,541	Quetschhahn K = Pt; A = Cd	A = 50 K = 50	$BaSO_4$ gewichtsanalytisch	0,1	290′	
HOPFGARTNER	2—1,5	10—15°	4	,748 (,744—,753)	Schliffe A = Cu	A = 120 M	Mg gewichtsanalytisch	1,5	120′	



$$CaCl_2 = \overset{++}{Ca} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

BEIN 1	4	24°	1	,595	Quecksilber	A = 30 K = 60	Titriert nach VOLHARD	0,13	80′	
	4	47	1	,574	Abfluß	A = 40 K = 50	„	0,13	100	
	8	25	2	,582 (0·579; 0·586)	Abfluß bezw. Quetschhahn	A = 40 K = 60	„	0,1	60 u. 90	Der große Unterschied zwischen d. Überführungszahlen je nachdem das Anion oder Kation bestimmt wird, ist nach BEIN durch Hydrolyse zu erklären.
	10	25	1	,516	Quetschhahn	A = 50 K = 60	Ca als $CaSO_4$ gewogen	0,07	80	
	16	21	1	,582	Tondiaphragma	A = 70	Cl titriert	0,1	50	
	40	22	1	,553	Quecksilber	A = 200 K = 300	Titriert nach VOLHARD	0,1	130	
	40	49	1	,555	„	A = 200 K = 300	„	0,08	190	
	40	96,5	1	,530	„	A = 200 K = 300	„	0,1	75	

Unter Hinzufügung weniger sicherer Versuche gibt BEIN folgende Zusammenstellung:

v	t	n_a	v	t	n_a
50	22°	,553	50	22°	,553
10	24	,583	50	49	,555
5	24	,595	50	96,5	,530
2	21	,608			

Die Konzentrationsfunktion ist bei niedrigen Temperaturen groß, bei höheren klein.

HITTORF 1	0,2	20°	1	,780	Darm A = Cd	A = 10 M qualit.	AgCl gewogen	0,7		In den mitgeteilten Konzentrationen entstehen im Darme keine Schlieren.
	0,23	12,5	1	,771	„	„	„	0,8		
	0,26	3	1	,765	„	„	„	0,7		

(Fortsetzung.)

HITTORF 1	0,30	10	1	,749	Darm A = Cd	A = 10 M qualit.	AgCl gewogen	1,5		
HITTORF 2	0,44	21	1	,727	"	"	"	1,0		
	0,8	20	1	,675	Seidenmembran	A = 18	"	0,7	100′	
	18	20	1	,596	Tonmembrane	A = 28	"	0,2	80	
STEELE u. DENISON	400		3	,562 (,555—,568)	Dauernder Durchfluß. Dauernde Neutralisation.	K = 2000 M = 200	AgCl gewogen	0,4	400′	

$$CaSO_4 = \overset{++}{Ca} + \overset{=}{SO_4}$$

STEELE u. DENISON	400		6	,559 (,571—,552)	Dauernder Durchfluß. Dauernde Neutralisation.	K = 2000 M = 200	$CaSO_4$ gewogen	0,3	400′	

$$Ca(NO_3)_2 = \overset{++}{Ca} + 2\,\overset{-}{NO_3}$$

STEELE u. DENISON	400		3	,550 (,545—,552)	Dauernder Durchfluß. Dauernde Neutralisation.	K = 3000 M = 200	$CaSO_4$ gewogen	0,5	400′	

$$SrCl_2 = \overset{++}{Sr} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

BEIN 1	8	21°	1	,560	Trenn. durch Hg	A = 200 K = 300	VOLHARD titr. modif.	0,08	160′	
	40	19,5	1	,575	Trenn. durch Quetschhahn	A = 30 K = 50	"	0,1	130′	

$$BaCl_2 = \overset{++}{Ba} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

HITTORF 1	0,7—0,8	7—14°	4	,661	Darm A = Cd	A = 10	AgCl gewogen; in einem Versuch $BaSO_4$	1—1,5		In diesen Konzentrationen entstehen im Darme keine Schlieren.
HITTORF 2	0,8	24,6	2	,646 (,644—,648)	1. Seidendiaphragmen 2. Tondiaphragmen	A = 20	"	0,9	100′	
	11	22,8	2	,575 [illegible]	[illegible]	A = 27	"	0,3	80	

Bein 1	1,8	11°	1	**,584**		A = 40 K = 50	Cl titriert	0,16	140′	
	6	10	1	**,572**		A = 30 M = 7 K = 50	„	0,12	130	Zunahme in Mittelschicht = 3% der Gesamtüberführung.
	40	10	2	**,559** (,558—,560)		A = 200 M = 200 K = 200	„	0,06	120	Zunahme in Mittelschicht + 1% der Gesamtüberführung.

Unter Hinzuziehung von weniger sicheren Versuchen gibt Bein folgende Zusammenstellung:

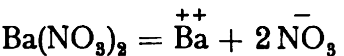
t =	10—12°	50°	76°	97°
v = 40	0,559	0,525	—	0,515
6	0,571	—	0,553	—
2,5	0,583	—	—	0,554
1,8	0,584	—	—	—

Sowohl bei tiefen, wie bei hohen Temperaturen ist eine deutliche Abhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration bemerklich.

Hopfgartner	2,5	12—20°	5	**,617** (,602—,640)	Schliffe A = Cd	A = 33 M	Cl nach Volhard titriert	1—1,4	70 bis 170′	
	4	11—16	5	**,611** (,595—,627)	„	A = 33—140 M	„	0,6—1	120 bis 180	
	10	15	2	**,592** (,592—,593)	„	A = 120 M	„	0,4	160	
	20	14—18	5	**,580** (,566—,592)	„	„	„	0,3	180	
Jahn u. Bukschnewsky	60	18—19°	3	**,457** (,466—,468)	Schliffe A = Zn	A = 300 M	Volhard titr. modif.	0,4		
	120	18—19	3	**,452** (,454—,450)	„	A = 500 M	„	0,4		
	180—350	18—19	9	**,447 ± 0·4** (,445—,449)	„	A = 730 M	„	0,2 bis 0,4		Gehaltsänderung der Mittelschicht ohne Berücksichtigung des Vorzeichens 0,7‰; mit Berücksichtigung + 0,3‰ (+ 1,5‰ bis − 1‰) des ursprünglichen Gehalts.

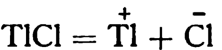
(Fortsetzung.)

NOYES	10	25°	4	,414·7 (,414·4—,415·0)	Trennung durch Pipette. Dauernde Neutralisation	K = 500 M₁ = 100 M₂ = 100 M₃ = 100	$BaSO_4$ gewogen	1,5—3	300′	
	50	25	4	,442·2 (,441·6—,443·1)	„	„	„	0,5	250	



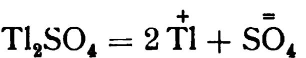
$$Ba(NO_3)_2 = \overset{++}{Ba} + 2\overset{-}{NO_3}$$

NOYES	10	25°	4 Versuche 8 Bestimmungen	,455·0 (,454·2—,455·6)	Trennung durch Pipette. Dauernde Neutralisation.	K = 200 M₁ = 150 M₂ = 150 M₃ = 150 A = 200	$BaSO_4$ gewogen	2	180′	Aus den Kathodenänderungen ,455,0. Aus den Anodenänderungen ,455,0.
	50	25	3 Versuche 6 Zahlen	,455·9 (,454·1—,458·5)	„	„	„	0,4	180	Aus den Kathodenwerten ,4552. Aus den Anodenwerten ,4574.



$$TlCl = \overset{+}{Tl} + \overset{-}{Cl}$$

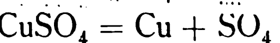
BEIN 1	80	21,5°	1	,516	Quecksilber	A = 200 K = 300	Cl titriert	0,06	125′	



$$Tl_2SO_4 = 2\overset{+}{Tl} + \overset{=}{SO_4}$$

BEIN 1	200	23°	1	,528	Quetschhahn K = Pt; A = Cd	A = 50 K = 60	$BaSO_4$ gewichtsanalytisch	0,08	100′	
	50	24	1	,541	Quetschhahn K = Pt; A = Cd	A = 50 K = 50	„	0,1	290	

$$CuCl_2 = \overset{++}{Cu} + 2\overset{-}{Cl}$$



$CuSO_4 = Cu + SO_4$

HITTORF	1,5	5—6°	3	,712 (,708—,715)	Schliffe	K = 50	CuO gewogen	1	120′ 240 1080	Beweis für die Unabhängigkeit von der Stromstärke. Gleiche Volumina berechnet.
	1,5	20	1	,713	"	"	"	1,5	240	Gleiche Volumina berechnet.
	1	6	1	,724	"	"	"	1	240	
	3,9	6	1	,675	"	"	"	0,9	240	
	6—24	4—5	3	,644	"	"	"	0,5	500	
KIRMIS	1,25	15°	Mittel aus 3	,723	Heber, Trennung durch Luftblase A = K = Cu	K = 130	Cu elektrolytisch	1,2—3	1000 bis 1500	Berechnung auf gleiche Volumina geführt. Es wurde nur die Kathodenlösung analysiert. Das ausgeschiedene Kupfer wurde äquivalent dem Ag-Voltameter angenommen. Cu_2O-Bildung nicht berücksichtigt.
	1,3	4	"	,712	"	"	"			
	1,8	22	"	,701	"	"	"			
	2,0	13	"	,690	"	"	"			
	2,9	24	"	,685	"	"	"			
	3,6	23	"	,686	"	"	"			
	6,1	22	"	,655	"	"	"			
	12,7	9	"	,641	"	"	"			
BEIN 1	200	1°	1	,615	Quecksilber K = A = Cu	A = 250 K = 300	Cu elektrolytisch (Rest durch H_2S)	0,06	330′	Lösung (durch Hydrolyse) getrübt.
	21	0	1	,611	Quetschhahn K = A = Cu	A = 40 K = 60	"	0,1	200	
	200	15	1	,633	Quecksilber K = A = Cu	A = 240 K = 300	"	0,07	270	Lösung (durch Hydrolyse) getrübt.
	9	16	1	,636	Abfluß K = A = Cu	A = 35 M_1 = 14 M_2 = 3 K = 33	"	0,18	250	BEIN berechnet 632.
	9	19	1	,640	Abfluß K = A = Cu	A = 33 M_1 = 14 M_2 = 10 K = 35	"	0,2	390	
	21	50	1	,607	Quetschhahn K = A = Cu	A = 30 K = 60	"	0,14	100	

Oberhalb 80° tritt weitgehende Hydrolyse unter Abspaltung freier H_2SO_4 auf; dementsprechend sinkt $\bar{n}$ auf ca. 0,2 bis 0,4. Bei Zimmertemperatur scheinbares Maximum von $\bar{n}$, doch sind Versuche nicht genau genug.

(Fortsetzung.)

HOPF-GARTNER	2	6—11[2]	3	**,698** (,692—,705)	Schliffe A = Cu	A = 120 M	Cu als CuS oder nach VOLHARD titriert	0,4 1,7	110	
	3	9—15	2	**,684** (,677—,691)	Schliffe A = Cu	A = 140 M	„	1,6	170	
GORDON	1,6		2	**,720** (,715—,726)	Schliffe A = Cu	A = 30—150 M		0,6		
JAHN und METELKA	4,1	18—19°	3	**,672** (,679—,659)	Schliffe A = Cu	A = 130 M	Cu elektrolytisch	1		Es wurde nur die Anodenlösung analysiert, hierbei wurde angenommen, daß Kupfer sich anodisch glatt zweiwertig löst. Entstehung von Säure, basischen Salzen und Kupferoxydul nicht erwähnt.
	7,9	„	3	**,672** (,676—,669)	„	„	„	0,8		
	12,2	„	3	**,634** (,641—,630)	„	„	„	0,8		
	16,0	„	3	**,627** (,625—,630)	„	A = 300 M	„	1		
	24—94,5	„	18	**,625 ± 0·3** (,622—,628)	„	„	„	0,6 1		



$AgNO_3 : \overset{+}{Ag} + \overset{-}{NO_3}$

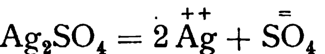
HITTORF 1	0,42	11°	1	**,468**	Schliffe	K = 50	AgCl gewogen	1,2	90'	Berechnet auf gleiche Volumina
	0,46	19	1	**,478**	„	„	„	2		
	0,9	18	1	**,495**	„	„	„	1,1	80	
	1,8	19	1	**,510**	„	„	„	0,4	80	
	2,5—40	19, in einem Fall 10	5	**,526**	„	„	„	0,1 0,4	25 60	

BEIN 1 Das Mittel aus drei weniger sicheren Versuchen für [illegible] Deutliche Ungenauigkeiten [illegible]

				(,521—,527)	A = K = Ag	K = 30	titriert	z. T. nur galvanometrisch		... der Versuche wurden auch zwei Mittelschichten analysiert u. innerhalb der Versuchsfehler unverändert gefunden.
	40	0	1	**,538**	„	„	„	0,05 (galvan.)	„	
MATHER	10	0°	3	**,541** (,5414—,5407)	Trennung durch Hahn	A = 50 (K = 50)	VOLHARD titr. modif.	0,08 bis 0,13		Gehaltsänderung wurde auf gleiche Volumina bezogen.
	10	47,7	3	**,528** (,527—,529)	„	„	„	0,15		Kathodenanteil scheint nicht analysiert worden zu sein.
	10	29,1	1	**,532**	„	„	„	0,05		Aus der detaillierten Beschreibung der Versuche ergibt sich, daß mannigfache Fehlerquellen vorhanden sind. Der mittlere Fehler ist auf etwa ± eine Einheit der zweiten Stelle zu schätzen.
	40	0	1	**,538**	„	„	„	0,07		
	40	45	1	**,525**	„	„	„	0,08		
JAHN und BERLINER	30—213	18—19°	13	**,530 ± 0·9** (,525—,535)	Schliffe A = Ag mit Filtrierpapier umwickelt	A = 300—700 M	VOLHARD titr.	0,1—0,4		Superoxydbildung nicht in Rechnung gezogen (es wurde nur Anodenlösung analysiert). Hierdurch wird $\bar{n}$ etwas zu klein. Gehaltsänderung der Mittelschicht ohne Berücksichtigung des Vorzeichens 1,7‰; mit Berücksichtigung −0,7‰ (−5‰ bis +1‰) des ursprünglichen Gehalts.
	Abhängigkeit von der Verdünnung nicht nachweisbar.									
KISTIAKOWSKY	50	15°	1	**,531**	Abfluß A = Ag	A = 30 M = 20	Ag titriert	galvan. gemessen		

$$Ag_2SO_4 = 2\overset{++}{Ag} + \overset{=}{SO_4}$$

HITTORF 1	40	15—19°	3	**,554** (,556—,553)	Schliffe	K = 50	AgCl gewogen	0,1	30′	Berechnet auf gleiche Volumina.

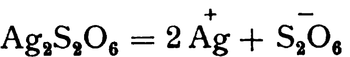


$$AgC_2H_3O_2 = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{C_2H_3O_2}$$

HITTORF 1	20	15°	3	**,373** (,370—,379)	Schliffe	K = SO	AgCl gewogen	0,2	70	Berechnet auf gleiche Volumina.

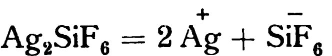
(Fortsetzung.)

BEIN 1	8	24°	1	,413	T. Quecksilber A = K = Pt	A = 60 K = 40	Ag VOLH. titr.	0,08	140′	
MATHER	40	0°	2	,373	Trennung durch Hahn	A = 50 (K = 50)	Titriert nach VOLHARD (modif.)	0,03 und 0,06		Gehaltsänderung gleicher Voluminalösung berechnet. Kathodenanteil scheint nicht analysiert worden zu sein.
	40	28,3	1	,382	„	„	„	0,03		
	40	46,5	3	,389	„	„	„	0,07		
LOEB und NERNST	100	25°	2	,376 (,375—,377)	Abfluß A = K = Ag	A = 25 K = 30	Nach VOLHARD titriert	0,02 galvanom.	200′	Resultate nicht ganz sicher.



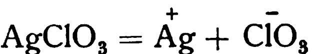
$$Ag_2S_2O_6 = 2\overset{+}{Ag} + \overset{-}{S_2O_6}$$

LOEB und NERNST	40	0 u. 25°	5	,604 (,603—,606)	Abfluß A = K = Ag	A = 25 K = 30	Nach VOLHARD titriert	0,04 galvanom.	200′	



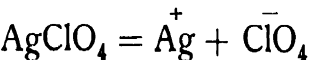
$$Ag_2SiF_6 = 2\overset{+}{Ag} + \overset{-}{SiF_6}$$

LOEB und NERNST	36	22°	2	,465 (,464—,467)	Abfluß A = K = Ag	A = 25 K = 30	Nach VOLHARD titriert	0,05 galvanom.	200′	



$$AgClO_3 = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{ClO_3}$$

LOEB und NERNST	40	25°	2	,501 (,499 u. ,503)	Abfluß A = K = Ag	A = 25 K = 30	Ag nach VOLHARD titriert	0,04 z. T. galvanometrisch	200′	



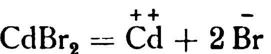
$$AgClO_4 = \overset{+}{Ag} + \overset{-}{ClO_4}$$

LOEB und NERNST	40	25°	2	,513 (,515—,512)	Abfluß A = K = Ag	A = 25 K = 30	Nach VOLHARD titriert	0,04 z. T. galvanometrisch	200′	



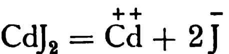
$CdCl_2 = Cd + 2\,Cl$

HITTORF 1	0,23	7—10°	3	**1,015** (1·014—1·016)	Darmmembran	A = 10	AgCl gewogen	0,8		In dieser Konzentration entstehen am Darm keine Schlieren.
	0,36	7	1	**,873**	„	„	„	1,7		„
HITTORF 2	0,24	22°	1	**1,137**	Schliff A = Cd; K = Hg	A = 19	AgCl gew.	1,4	360′	
	0,52	19	1	**,801**		A = 15	„	0,8	200	
	0,75	19	1	**,724**	„	A = 14	„	1,5	360	
						A = 12		0,8	200	
	9,9	17	2	**,567** (,565—,568)	Schliff bezw. Tonmembran	A = 30	„	0,3	100	
BEIN 1	8	24,5°	1	**,570**	Quetschhahn A = Cd; K = Pt	A = 30 K = 50	Cl Titr. VOLHARD modif.	0,07	150′	
	8	95,5	2	**,475** (,473—,477)	Abfluß A = Cd; K = Pt	A = 40 K = 50	„	0,1	60 u. 120	
	50	20	1	**,557** (A = K)	Quecksilber A = Cd; K = Pt	A = 200 K = 300	„	0,08	210	
	Unter Hinzunahme von Versuchen, denen BEIN ein geringeres Gewicht beilegt, stellt er folgende Tabelle zusammen:									
	t 20° 22° 96° 8° 97°									Bei niedrigen Temperaturen ist nach BEIN Abhängigkeit von Konzentration klein, bei höheren groß, wegen Hydrolyse.
	v 50 3—8 3—8 2 2									
	$\bar{n}$,557 ,568 ,473 ,567 ,574 (,568 und ,473 zusammengefasst; ,567 und ,574 zusammengefasst)									
	0,5	24°	1	**,657**	Trennung durch Quecksilber A = Cd; K = Pt	A = 35 K = 20	Cl nach VOLHARD titriert	0,6		
	0,5	97	2	**,963** (,960 u. ,966)	„	„	„	0,4		
JAHN, GOLDHABER, BUKSCHNEWSKY	16—312	18—19°	32	**,570 ± 0·3** (,575—,567)	Schliffe A = Cd	A = 330	VOLHARD titriert modif.	0,2—1,0		
	Eine Abhängigkeit von der Verdünnung ist nicht nachweisbar.									
KÜMMELL	200—700		3 (6 Best.)	**,576** (,56—,58)	Schliffe, Wattemembrane A = Cd; K = Pt	A = 160 K = 110	Cl titriert. K_2CrO_4 Indikat.	0,04—0,13	1000′	



$$CdBr_2 = \overset{++}{Cd} + 2\,\overset{-}{Br}$$

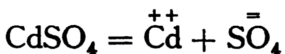
GORDON	0,6	7—8°	3	**,894** (,898 ,888)	Schliffe A = Cd	A = 150 M	Br nach VOLHARD titriert	1		Nach GORDON ist die Abhängigkeit von der Temperatur nicht sicher, da die Versuchsfehler nahezu von der gleichen Größe.
	0,6	39—40	3	**1,040** (1,007—1,074)	„	„	„	1,4		
	0,6	74—76	3	**,970** (,991—,940)	„	„	„	2,3		
JAHN, GOLDHABER u. BUKSCHNEWSKI	2	18—19°	3	**,782** (,784—,779)	Schliffe A = Cd	A = 120	Br nach VOLHARD titriert	1,1		
	4	„	3	**,650** (,653—,647)	„	A = 120	„	0,8		
	8	„	3	**,601** (,603—,599)	„	A = 110	„	0,7		
	12	„	3	**,576** (,580—,575)	„	A = 110	„	0,8		
	16—300	„	33	**,570 ± 0,5** (,574—,565)	„	A = 300	„	1—0,2		
	Innerhalb des letzten Konzentrationsgebietes Abhängigkeit von Verdünnung nicht nachweisbar.									
KÜMMELL	200—800		3 (6 Best.)	**,584** (,57—,59)	Schliffe, Wattemembran A = Cd; K = Pt	A = 160 K = 110	Br titriert K_2CrO_4 Indik.	0,04 bis 0,15	1000′	



$$CdJ_2 = \overset{++}{Cd} + 2\,\overset{-}{J}$$

GORDON	0,6	40—41°	2	**1,232** (1,240 u. 1,223)	Schliffe A = Cd	A = 150 M	J nach VOLHARD titriert	1,7		
	0,6	73—75	2	**1,231** (1,214 u. 1,247)	„	„	„	2,0		
JAHN, REDLICH und [illegible]	4	18—19°	3	**1,004** (,978—1,040)	Schliffe A = Cd	A = 120 M	VOLHARD titriert	0,8		
	8	„	3	**,925** (,938—,920)	„	A = 150 400 M	„	0,8		
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		1,0		

REDLICH und BUKSCHNEWSKI			[illegible]	,7[illegible] (,726—,712)	Schliffe A = Cd	A = 300 M	VOLHARD titriert	1,2		
	24,4	„	2	**,657** (,656—,658)	„	A = 300 M	„	1,0		
	32,2	„	3	**,619** (,625—,613)	„	A = 300	„	1,0		
	48,25	„	3	**,593** (,594—,591)	„	A = 300	„	0,9		
	60,9	„	3	**,578** (,580—,576)	„	A = 350 M	„	0,3		
	63,8	„	3	**,573** (,575—,570)	„	A = 300	„	0,7		
	80—300	„	19	**,557 ± 0,5** (,550—,561)	„	A = 300	„	0,2—0,5		
	Innerhalb des letzten Konzentrationsgebietes ist Abhängigkeit von Verdünnung nicht nachweisbar.									
KÜMMELL	200—800		4 (8 Best.)	**,552** (,54—,57)	Schliffe, Wattemembran A = Cd; K = Pt	A = 160 K = 110	J titriert Jodstärke als Indikator	0,04 bis 0,12	700 bis 1400′	
HITTORF 2	0,57	17°	1	**1·245**	Schliffe A = Cd; K = Hg	A = 16	AgJ gewogen	0,6	100′	

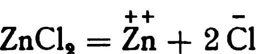


$$CdSO_4 = \overset{++}{Cd} + \overset{=}{SO_4}$$

GORDON	1,7	8—10°	3	**,678** (,679—,660)	Schliffe A = Cd	A = 160 M	$CdSO_4$ oder CdS gewogen	1—1,8		Nach GORDON liegt ein etwaiger Einfluß der Temperatur innerhalb der Versuchsfehler, dagegen ist der Einfluß der Konzentration unzweifelhaft.
	1,7	40	2	**,717** (,723—,711)	„	„	„	1,5		
	1,7	80—82	2	**,719** (,723—,716)	„	„	„	1,8		
	0,39	9—10	2	**,803** (,804—,803)	„	„	„	1,8		
	0,39	39—40	2	**,810** (,816—,804)	„	„	„	2,7		
	0,39	68—70	2	**,797** (,813—,782)	„	„	„	3,4		

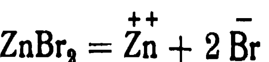
(Fortsetzung).

JAHN u. REDLICH	1	18—19°	3	**,746** (,753—,739)	Schliffe A = Cd	A = 150	Cd als $CdSO_4$ gewichtsanalytisch	1,6	
	2	„	3	**,706** (,719—,693)	„	A = 150	„	0,8	
	4	„	4	**,677** (,684—,670)	„	A = 140	„	0,8	
	8	„	3	**,659** (,661—,656)	„	A = 130	„	1,0	
	12	„	3	**,646** (,642—,651)	„	A = 130 M	„	0,7	
	16	„	2	**,638** (,643—,633)	„	A = 130 M	„	0,6	
	24	„	3	**,632** (,638—,627)	„	A = 200 M	„	0,6	
	32	„	3	**,628** (,631—,626)	„	A = 300 M	„	1,0	
	48	„	3	**,621** (,623—,617)	„	A = 300 M	„	1,0	
KÜMMELL	60—200		4	**,619** (,60—,63)	Schliffe, Wattemembran A = Cd	A = 160	$CdSO_4$ bezw. $BaSO_4$ gew.	0,02 bis 0,12	800′



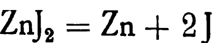
$$ZnCl_2 = \overset{++}{Zn} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

KÜMMELL	200—800		4 (8 Best.)	**,603** (,58—,63)	Schliffe, Wattemembran A = Zn; K = Pt	A = 160 K = 110	Cl titriert; K_2CrO_4 Indikat.	0,03 bis 0,1	800′
HITTORF 2	0,28	18°	1	**1·241**	Schliffe A = Cd; K = Hg	A = 16	AgCl gew.	1	150′



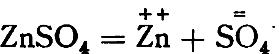
$$ZnBr_2 = \overset{++}{Zn} + 2\,\overset{-}{Br}$$

KÜMMELL	200—800		8 (8 Best.)	**,600** (,58—,60)	Schliffe, Wattemembran A = Zn; K = [illegible]	A = 160 K = 110	Br titriert; K_2CrO_4 Indikat.	0,03 bis 0,1	800′



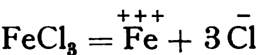
$$ZnJ_2 = Zn + 2\,J$$

KÜMMELL	200—800		3 (6 Best.)	,589 (,57—,61)	Schliffe, Wattemembran A = Zn; K = Pt	A = 160 K = 110	J titriert mit $AgNO_3$; Jodstärke als Indikator	0,03 bis 0,1	800′	



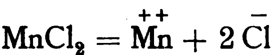
$$ZnSO_4 = \overset{++}{Zn} + \overset{=}{SO_4}$$

HITTORF	0,4		1	,778	Schliffe, A = Cd	A = 15	$BaSO_4$ gewogen	0,7		
	0,65		1	,760	„	A = 15	„	0,9		
	43		1	,636	„	A = 200	„	0,8		
KÜMMELL	200—750		3	,664 (,66—,67)	Schliffe, Wattemembran A = Zn: K = Pt	K = 110	$ZnSO_4$ bezw. $BaSO_4$ gewogen	0,03 bis 0,1	800′	



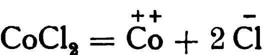
$$FeCl_3 = \overset{+++}{Fe} + 3\,\overset{-}{Cl}$$

HITTORF	0,34		1	,746	Glasplatte K = Pt	K = 15	AgCl u. Fe_2O_3 gewogen	1,3		Wegen Hydrolyse sind Zahlen unsicher.
	4,1		1	,600	„		„	0,2		



$$MnCl_2 = \overset{++}{Mn} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

BEIN 1	60	18°	1	,613	Abfluß A = Cd; K = Pt	A = 30 M = 18 K = 36	Cl nach VOLHARD titr. modif.	0,05	60′	



$$CoCl_2 = \overset{++}{Co} + 2\,\overset{-}{Cl}$$

BEIN 1	0,7	26°	2	,736 (,737 u. ,736)	Trennung durch Hg A = Cu bezw. Cd K = Pt	A = 30 K = 10	Cl nach VOLHARD titriert	0,5	100′	
	0,7	97	1	,79	A = Cu; K = Pt	„	„	0,4	150	

Literatur über Überführungszahlen[1]: W. HITTORF (1), POGG. Ann. **89.** 177. 1853; **98.** 1. 1856; **103.** 1. 1858; **106.** 338. 513. 1859. — OSTWALDS Klassiker **21** u. **23.** — * G. WIEDEMANN, POGG. Ann. **99.** 177. 1856. — H. WEISKE, ibid. **103.** 466. 1858. — M. KIRMIS, WIED. Ann. **4.** 503. 1878. — J. KUSCHEL, ibid. **13.** 289. 1881. — * R. LENZ, Mem. Pétersb. Acad. **30.** Nr. 9. 1882. — M. LOEB u. W. NERNST, Ztschr. f. phys. Chem. **2.** 948. 1888. — W. KISTIAKOWSKY, ibid. **6.** 105. 1890. — A. CHASSY, Ann. Chim. Phys. (6) **21.** 241. 1890. — W. BEIN, WIED. Ann. **46.** 29. 1892. — * S. LUSSANA, Ist. Venet. (7) **3.** 1111. 1892; **4.** 1563. 1893. — * A. CAMPETTI, Atti Tor. **29.** 228. 1894; **32.** 1897; Nuov. Cim. (3) **35.** 225. 1894; (4) **1.** 73. 1895. — * C. CATTANEO, Rend. Lic. (5) **5.** II. 207. 1896; (5) **6.** I. 279. 1897. — R. SCHRADER, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 498. 1896. — V. GORDON, Ztschr. f. phys. Chem. **23.** 469. 1897. — A. ROSENHEIM, Ztschr. f. anorg. Chem. **11.** 175. 1896. — K. HOPFGARTNER, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 115. 1898. — * W. T. MATHER, Amer. chem. Journ. **26.** 473. 1901. — W. BEIN (1), Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 1. 1898; (2) **28.** 439. 1899. — G. KÜMMELL, WIED. Ann. **64.** 655. 1898. — F. KOHLRAUSCH, ibid. **66.** 785. 1898 (Zusammenstellung und kritische Sichtung aller bis dahin bestimmter Überführungszahlen). — H. HOFFMEISTER, Ztschr. f. phys. Chem. **27.** 344. 1898. — W. HITTORF u. H. SALKOWSKI, ibid. **28.** 546. 1899. — W. DITTENBERGER u. R. DIETZ, WIED. Ann. **68.** 853. 1899. — W. HITTORF (2), Ztschr. f. phys. Chem. **39.** 613. 1901; **43.** 239. 1902. — E. RIEGER, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 863. 1901. — W. PFANNHAUSER, ibid. **7.** 698. 1901. — A. NOYES, Ztschr. f. phys. Chem. **36.** 63. 1901. — *H. JAHN (in Gemeinschaft mit BOGDAN, OPPENHEIM, GOLDHABER, BUKSCHNEWSKI, REDLICH, BERLINER, METELKA), ibid. **37.** 673. 1901; **38.** 127. 1901. — *E. RIESENFELD, DRUDES Ann. **8.** 609. 1902. — A. NOYES u. V. SAMMET, Ztschr. f. phys. Chem. **43.** 49. 1902. — B. STEELE u. R. DENISON, ibid. **40.** 751. 1902. — *A. COEHN, Chem. Ber. **35.** 2673. 1902. — *H. SCHLUNDT, Journ. of phys. Chem. **6.** 159. 1902. — A. ROTH (bezw. EISENSTEIN, HORNBORSTEL, GOLDBERGER), Ztschr. f. phys. Chem. **42.** 209. 1902. — A. EISENSTEIN, Diss. Berlin 1902. — *G. CARRARA, Real. Acc. Linc. (5) **4.** 338. 1902. — Vgl. ferner die p. 884 u. 889 angeführte Literatur.

Spezielle Elektrolyse.

Von R. LUTHER.

Allgemeines.

Wie bereits GROTTHUS und RITTER bald nach Bekanntwerden der elektrochemischen Erscheinungen hervorhoben, besteht der chemische Vorgang an der Anode einer elektrischen Zelle in einer Oxydation, an der Kathode in einer Reduktion (vgl. p. 869 und 872).

Je nach der chemischen Natur des Elektrolyts und der Elektroden können natürlich die elektrolytischen Oxydationen und Reduktionen eine äußerst mannigfache Gestalt annehmen. Indes wird die Übersicht über die zahlreichen speziellen elektrolytischen Vorgänge wesentlich erleichtert durch eine Reihe allgemeiner Beziehungen.

Erstens ist, wie schon GROTTHUS betonte, der Vorgang an der einen Elektrode vollkommen unabhängig von dem an der anderen (vgl. p. 870) und zwar ist der chemische Vorgang an einer Elektrode durch das Elektrodenmaterial, die chemische Zusammensetzung der umgebenden Lösung, Stromdichte, Stromrichtung u. s. w. an dieser Elektrode bestimmt.

Eine zweite Vereinfachung, die sich speziell auf die Elektrolyse von Lösungen bezieht, findet ihren Ausdruck in der elektrolytischen Dissoziationstheorie, derzufolge die Reaktionen eines Ions qualitativ (bis zu einem gewissen Grade) unabhängig von der Natur des anderen Ions sind (vgl. p. 418). Dementsprechend

---

[1] In den mit einem Asterik gekennzeichneten Arbeiten finden sich Überführungsmessungen in nichtwässerigen bezw. in nicht rein wässerigen Lösungsmitteln.

sind auch die elektrolytischen Veränderungen, die irgend ein gegebenes Ion an einer bestimmten Elektrode erfährt, qualitativ unabhängig von der Natur des anderen Ions. So z. B. wird das Jodion sämtlicher löslicher Jodide unabhängig von der Natur des Kations an einer indifferenten Anode (Kohle, Platin u. s. w.) zu Jod, eventuell weiter zu Jodat bezw. Perjodat oxydiert. Ebenso wird das Silberion sämtlicher löslicher Silbersalze kathodisch zu metallischem Silber reduziert. Durch diese Vereinfachung genügt die Angabe des elektrodischen Verhaltens der einzelnen Ionen (bezw. der ihnen zugrunde liegenden unelektrischen Stoffe) um das elektrolytische Verhalten sämtlicher aus ihnen zu bildenden Elektrolyte zu beschreiben.

In zahlreichen Fällen erleiden die Ionen des gelösten Elektrolyts scheinbar keine Veränderung, so z. B. werden die Anionen der Perchlorate, Phosphate u. s. w., ferner die Kationen der Zink-, Cadmium-, Alkalisalze u. s. w. anodisch nicht weiter oxydiert ebensowenig, wie z. B. Chlor-, Brom-, Jod-, Aluminiumion und in zahlreichen Fällen die Kationen der Alkali- und Erdalkalisalze eine kathodische Reduktion erfahren. In solchen Fällen treten als Produkte der Elektrolyse die Oxydations- bezw. Reduktionsprodukte des Wassers (und seiner Ionen) auf. Alle derartigen Fälle sind im folgenden unter dem Sammelnamen: Elektrolyse des Wassers zusammengefaßt, wobei als Repräsentant eines „indifferenten“ Elektrolyts verdünnte Schwefelsäure gewählt ist. — Ob in derartigen Fällen, z. B. bei der Elektrolyse von Na_2SO_4-Lösungen der an der Anode auftretende Sauerstoff direkt durch Entladung des O-Ions des Wassers, sowie der kathodisch auftretende Wasserstoff durch direkte Entladung des H-Ions des Wassers entsteht, oder ob primär Na^+ zu Na und $SO_4^=$ zu SO_4 entladen werden und diese dann sekundär rein chemisch mit Wasser reagieren -- diese Frage ist, wie p. 873 ausgeführt wurde, zurzeit eindeutig noch nicht zu beantworten. Ebensowenig läßt sich die Frage abschließend beantworten, ob die elektrolytischen Oxydationen und Reduktionen von Nichtionen, z. B. von Chlor zu Chlorion, oder von Nitrobenzol zu Anilin, von Metallen zu ihren Ionen u. s. w. in obiger Säure primär oder sekundär erfolgen. Dementsprechend werden die Ausdrücke „primär“ und „sekundär“ im folgenden nur dort gebraucht werden, wo direkte Andeutungen für Folgereaktionen vorhanden sind.

Elektrolyse des Wassers.

(Elektrolyse verdünnter Lösungen von Salzen und Säuren in Wasser.)

Diejenigen elektrolytischen Erscheinungen in wässerigen Lösungen, bei denen vorwiegend die Bestandteile des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff als Produkte der Elektrolyse auftreten, mögen unter diesem Kapitel behandelt werden. Da nach dem Faradayschen Gesetz die Gewichtsverhältnisse der durch Elektrolyse abgeschiedenen Stoffe im Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte stehen, so müßte in dem Falle des Wassers einem Volum Sauerstoff 2 Volumina Wasserstoff entsprechen.

Tatsächlich lehrt der Versuch, daß dieses glatte Verhältnis etwas verschoben ist durch eine Reihe von Nebenreaktionen teils physikalischer, teils chemischer Natur.

Die Haupterscheinungen sind folgende:

a) Absorption der auftretenden Gase durch das Wasser[1],

b) Absorption des Wasserstoffes durch die Elektroden.

Platinelektroden absorbieren den Wasserstoff, besonders wenn sie platiniert sind. Der Wasserstoff kann durch die Platinplatte hindurch diffundieren und auf

[1] R. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 93. 15. 1855.

der anderen Seite in Form von Glasbläschen erscheinen.[1] Palladium als Kathode absorbiert den Wasserstoff sehr stark unter Bildung einer Legierung[2] oder festen Lösung. Auch Nickel-, Kobalt-, Eisen-, Zinn-, Blei-, Thallium-, Wismut-Kathoden absorbieren in manchen Fällen den Wasserstoff.[3]

Einige von diesen Metallen werden beim Zerfall der Metallwasserstoffverbindung zerstäubt bezw. aufgelockert, andere hierbei durch das Wasser oxydiert.[4]

c) Bildung von Ozon[5] in abgeschiedenen Sauerstoff. Wenn der gelöste Elektrolyt keine oxydierbaren Stoffe enthält und die Elektroden unangreifbar sind, kann bei der Elektrolyse in saurer Lösung bis 5 % Ozon entstehen. Die Ausbeute steigt mit sinkender Temperatur, sie ist besonders reichlich bei Anoden aus Bleisuperoxyd, bei Gegenwart von Chromaten und bei der Elektrolyse wässeriger Flußsäure. Ozon entsteht in geringer Menge auch in alkalischen Lösungen.

d) Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.[6] Dasselbe bildet sich quantitativ an der Kathode bei Bespülung derselben mit gasförmigem Sauerstoff, an der Anode nur sekundär durch den Zerfall von Überschwefelsäure, Überkohlensäure oder Überborsäure. Wasserstoffsuperoxyd wird bei der Elektrolyse seiner Mischung mit 20 % Schwefelsäure an der Kathode reduziert. An der Anode wird es zu O_2 oxydiert. Der letztere Vorgang ist bei Gegenwart starker Schwefelsäure geringer.

e) Bildung von Überschwefelsäure siehe SO_4^- Ion.

f) Bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers sollen kathodisch Ammoniak, anodisch Salpetersäure entstehen.[7]

g) Bei einigen Metallen (Magnesium, Aluminium), entsteht auch an der Anode Wasserstoff, unter primärer Bildung eines unbeständigen Suboxyds (siehe Magnesium, Aluminium).

Gruppe der Alkalimetalle.

Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium.

Die Alkalimetalle bilden einwertige Ionen: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+. Die Existenz von niederwertigen, z. B. K_2^+, ist wahrscheinlich. Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze[8] und Hydroxyde[9] scheidet sich an der Kathode das

[1] A. CROVA, Mondes **5**. 210. 1864. E. ROOT, POGG. Ann. **159**. 416. 1876. H. v. HELMHOLTZ, Ges. Abh. I. 835. W. NERNST u. A. LESSING, Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen **1902**. 146. — [2] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **136**. 483. 1869. F. RAOULT, C. R. **69**. 326. 1869. E. BEETZ, WIED. Ann. **5**. 17. 1878. M. THOMA, Ztschr. f. phys. Chem. **3**. 69. 1889. — [3] F. RAOULT, C. R. **69**. 826. 1869. HUGHES, Beibl. **4**. 676. 1880. R. BÖTTGER, POGG. Ann. Jubelbd. p. 150. 1874. M. BELLATI u. S. LUSSANA, Atti Ist. Ven. (6) **6**. 1567. 1883. — [4] G. BREDIG und F. HABER, Chem. Ber. **31**. 2741. 1898 (hier Zusammenstellung der älteren Literatur). F. HABER, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 541. 1902. M. SACK, Ztschr. f. anorg. Chem. **34**. 286. 1903. — [5] CH. SCHÖNBEIN, POGG. Ann. **50**. 616. 1840. H. MEIDINGER, Ann. Chem. Pharm. **88**. 64. 1853. A. SORET, POGG. Ann. **92**. 304. 1854; **118**. 623. 1863. H. BAUMERT, ibid. **89**. 43. 1853. C. HOFFMANN, ibid. **132**. 607. 1871. M. TARGETTI, Nuov. Cim. (4) **10**. 360. 1899. L. GRAEFENBERG, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 297. 1902; Ztschr. f. anorg. Chem. **36**. 355. 1903. R. KREMANN, Ztschr. f. anorg. Chem. **36**. 403. 1903. — [6] E. DUTER, C. R. **104**. 354. 1887. F. RICHARZ, WIED. Ann. **24**. 183. 1884; **31**. 912. 1887. M. TRAUBE, Chem. Ber. **20**. 3345. 1887. W. KURILOW, Beibl. **15**. 658. 1891. S. TANATAR, Chem. Ber. **36**. 199. 1903. A. v. BAYER u. V. VILLIGER, ibid. **24**. 853. 1901. E. CONSTAM u. A. v. HANSEN, Ztschr. f. Elektrochem. **3**. 137. 1896. E. CONSTAM u. C. BENNETT, Ztschr. f. anorg. Chem. **26**. 451. 1901. K. BORNEMANN, ibid. **34**. 1. 1903. F. RICHARZ, ibid. **37**. 75. 1903. — [7] H. DAVY, GILB. Ann. **28**. 1. 1807. — [8] Kalium, KCl: A. MATTHIESEN, LIEB. Ann. **93**. 277. 1855. KCN: E. LINNEMANN, Journ. f. prakt. Chem. **73**. 415. 1858. Natrium, NaCl: A. MATTHIESEN, l. c. Lithium, LiCl: R. BUNSEN u. A. MATTHIESEN, LIEB. Ann. **94**. 107. 1855. A. MATTHIESEN, Journ. f. prakt. Chem. **67**. 494. 1856. — [9] Kalium: R. LORENZ u. W. CLARK, Ztschr. f. Elektrochem. **9**. 269. 1903. Natrium: ibid. M. LE BLANC u. J. BRODE, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 697. 717. 817. 1902.

Metall ab und kann so gewonnen werden. Als Kathodenmaterial wird Eisen oder Kohle verwendet. Platin, Gold[1], Blei[2] lösen sie dabei unter Bildung von Legierungen oder festen Lösungen, die zerstäuben, auf. Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Hydroxyde gehen Anoden aus Platin und Silber[3] in Lösung. Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Chloride entstehen an der Kathode gefärbte Stoffe (Subhaloide, feste Lösungen?). Ähnliche Färbungen entstehen bei der Einwirkung der Alkalimetalldämpfe auf die Haloide.[4]

Bei der Elektrolyse von wässerigen Lösungen scheidet sich an der Kathode das freie Metall nicht ab, es treten vielmehr anderweitige Reduktionsvorgänge ein, z. B. bildet sich bei Abwesenheit reduzierbarer Stoffe unter Wasserstoffentwickelung eine Lösung des Hydroxyds. An der Anode erleiden die Alkalimetallionen keine Veränderung. Bei Abwesenheit oxydabler Stoffe entsteht Sauerstoff, wobei die Lösung sauer wird. Aus einer Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin scheidet sich an der Kathode Lithiummetall aus.[5]

Es gelingt, die Alkalimetalle durch Elektrolyse auch aus ihren Lösungen in Wasser metallisch zu gewinnen, wenn man als Kathode eine Quecksilberoberfläche benutzt.[6] Das Metall bildet mit dem Quecksilber ein Amalgam und kann aus demselben isoliert werden. Es wurde diese Tatsache zuerst von DAVY und SEEBECK gezeigt. Es scheinen hierbei zunächst instabile Alkalimetallwasserstoffamalgame zu entstehen.[7] Auch das den Alkalimetallen ähnliche Radikalammonium liefert bei der Elektrolyse seiner Salze an einer Quecksilberkathode ein Amalgam[8], das eine Verbindung von Quecksilber mit dem hypothetischen Metall NH_4 darstellt. Das Ammoniumamalgam zerfällt rasch in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff.

Kathoden aus Blei, Zinn, Platin u. a. sind imstande, die Alkalimetalle unter Bildung einer Legierung aufzunehmen; dabei zerstäubt die Elektrode bezw. sie geht in einen aufgelockerten Zustand, durch die Bildung der Wasserstoffblasen in derselben, über.[9]

Bei der Elektrolyse von Jodkalium in flüssigem Ammoniak bei -70^0 scheidet sich an der Kathode eine Kalium-Ammoniak-Verbindung ($K.NH_3$) ab.[10] Das hypothetische Metall NH_4 als solches elektrolytisch zu isolieren, gelang nicht. Über das Verhalten des NH_4-Ions an der Anode s. w. u. unter Stickstoff.

Gruppe der Erdalkalimetalle.

Calcium, Strontium, Baryum.

Die Metalle dieser Gruppe gehen elektrolytisch nur zweiwertig als Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++} in Lösung, indessen scheinen sie auch instabile einwertige Ionen zu bilden.[11]

Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Salze der Erdalkalimetalle scheidet sich unter bestimmten Bedingungen das Metall an der Eisen- oder Graphit-

---

[1] W. HITTORF, Pogg. Ann. **72.** 481. 1847. — [2] G. BREDIG u. F. HABER, Chem. Ber. **31.** 2741. 1898. — [3] G. JANECZEK, Chem. Ber. **8.** 1018. 1875. — [4] L. STOCKEM, Diss. Aachen 1903; Metallurgie **1.** 20. 1904. Hier ältere Literatur. — [5] L. KAHLENBERG, Journ. of phys Chem. **3.** 602. 1899. — [6] R. BUNSEN, Pogg. Ann. **113.** 364. 1861 (Cs, Rb). Sv. ARRHENIUS, Ztschr. f. phys. Chem. **11.** 805. 1893. W. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 309. 1897. A. COEHN, ibid. **8.** 591. 1902. W. KERP u. W. BÖTTGER, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 1. 1900. — [7] A. COEHN u. K. DAUNENBERG, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 609. 1901. — [8] H. DAVY, Phil. Trans. **1809.** 99; s. auch A. COEHN, l. c. — [9] M. SACK, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 286. 1903. G. BREDIG u. F. HABER, Chem. Ber. **31.** 2741. 1898. — [10] O. RUFF, ibid. **34.** 2604. 1901. — [11] A. GUNTZ, C. R. **136.** 749. 1903; Bull. soc. chim. [3] **29.** 483. 1903. L. STOCKEM, Metallurgie **1.** 20. 1904. F. HABER und S. TOLLOCZKO, Ztschr. f. anorg. Chem. **41.** 407. 1904.

kathode ab.[1] Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist eine große Stromdichte (Kathode aus Eisendraht) notwendig. Durch Kühlen der Kathoden[2] verhindert man das Zusammenschmelzen des Metalls, das sonst in Form von geschmolzenen Kugeln zur Oberfläche der Elektrolyten aufsteigen und dort verbrennen würde. Ein anderes Mittel, das letztere zu vermeiden, besteht in dem Zusatz der spezifisch leichten Fluoride zu den Chloriden der Erdalkalimetalle.[3] An der Kathode entstehen auch Verbindungen der einwertigen Metalle, z. B. BaCl, besonders leicht, wenn das Gemenge NaCl enthält.

Bei Abwesenheit oxydierbarer oder reduzierbarer Stoffe geben Lösungen von Salzen der Erdalkalimetalle bei der Elektrolyse gewöhnlich an der Kathode Wasserstoff und Hydroxyd, an der Anode Sauerstoff, ohne daß dabei Peroxyde entstehen.

Werden die konzentrierten Lösungen mit hohen Stromdichten an einer Quecksilberkathode elektrolysiert, so bildet sich das entsprechende Amalgam. An einer Platindrahtkathode kann das Metall selbst sich abscheiden.[4]

Gruppe des Magnesiums.

Magnesium, Beryllium, Zink, Cadmium.

Die Ionen der Metalle dieser Gruppe sind im allgemeinen zweiwertig: Mg^{++}, Be^{++}, Zn^{++}, Cd^{++}, es scheinen jedoch auch einwertige Mg^{+}-, Zn^{+}-, und Cd^{+}-Ionen vorhanden zu sein. Außerdem deutet die Existenz von Peroxyden auf das eventuelle Vorhandensein höherwertiger Ionen hin.

I. Untergruppe (Magnesium, Beryllium).

Magnesium.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Magnesiumsalze scheidet sich das Metall an der Kathode ab.[5] Die Zersetzung des Carnallits, eines Doppelsalzes von $MgCl_2$ und KCl, ist die Grundlage der Darstellung des Magnesiums.

Indifferente Magnesiumsalze, d. h. solche mit nicht oxydierbaren oder reduzierbaren Anionen in wässeriger Lösung geben an der Kathode Magnesia, während Wasserstoff entweicht. An der Anode soll sich Superoxyd bilden können. Bei großer Stromdichte, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlorammonium[6], wird auch in wässeriger Lösung das Metall an der Kathode niedergeschlagen[7], an Quecksiberkathoden bildet sich Magnesiumamalgam.[8]

Bei der Elektrolyse von indifferenten Elektrolyten bei Verwendung von Magnesiumanoden entsteht an der Kathode und an der Anode Wasserstoff. An der Anode bildet sich hierbei unter Umständen primär ein schwarzer Niederschlag von Magnesiumsuboxyd, welches bei seiner Umsetzung mit Wasser Wasserstoff frei macht.[9] Aus dem Volumverhältnis des an beiden Elektroden entwickelten Wasserstoffes berechnet, ergibt sich die Zusammensetzung des Suboxyds zu Mg_2O

[1] A. MATTHIESEN, LIEB. Ann. **93.** 277. 1855. E. LINNEMANN, ERDMANNS Journ. f. prakt. Chem. **74.** 185. 1855. K. ARNDT, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 861. 1902. — [2] W. BORCHERS u. L. STOCKEM, ibid. **8.** 757. 759. 1902. — [3] O. RUFF u. W. PLATO, Chem. Ber. **35.** 3612. 1902. — [4] R. BUNSEN, POGG. Ann. **91.** 619. 1854. C. LIMB, C. R. **112.** 1434. 1891. W. KERP und W. BÖTTGER, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 1. 1900. Hier ältere Literatur. A. COEHN u. W. KETTEMBEIL, ibid. **38.** 198. 213. 1903; — [5] R. BUNSEN, LIEB. Ann. **82.** 137. 1852. C. OETTEL, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 394. 1895. — [6] P. BERTRAND, C. R. **83.** 854. 1876. — [7] J. BERZELIUS und A. PONTIN, GILB. Ann. **36.** 247. 1810. R. BUNSEN. POGG. Ann. **91.** 619. 1854. — [8] W. KERP u. W. BÖTTGER, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 1. 1900. A. COEHN u. W. KETTENBEIL, ibid. **38.** 198. 213. 1903. — [9] E. BEETZ, ibid. **127.** 45. 1866. E. ELSÄSSER, Chem. Ber. **11.** 587. 1878. G. BABOROWSKY, ibid. **36.** 2719. 1903.

oder Mg_3O_2. Oxydationsmittel werden von einer Magnesiumanode rascher reduziert, als von Magnesium ohne Strom. In Alkalilösungen werden Magnesiumanoden passiv: es entwickelt sich Sauerstoff, ohne daß das Magnesium merklich oxydiert wird.

Nach anderen Angaben soll bei der Elektrolyse von Natronlauge mit einer Platin- und einer Magnesiumelektrode der Strom nur in der Richtung vom Platin zum Magnesium fließen können, so daß eine solche Säule, ähnlich, wie beim Aluminium erwähnt ist, als Gleichrichter für Wechselstrom verwendbar ist.[1]

Eine Magnesiumanode leuchtet bei der Elektrolyse von Salzsäure auf[2] (s. Aluminium).

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Magnesiumsulfat und Nickelsulfat bildet sich an der Kathode ein festhaftender Überzug einer Nickel-Magnesiumlegierung, ein Vorgang, von dem in der Praxis Gebrauch gemacht wird.[3]

Beryllium.

Durch Elektrolyse eines Beryllium-Natriumfluorids konnte das Metall in letzter Zeit dargestellt werden.[4]

II. Untergruppe (Zink, Cadmium).

Außer in Gestalt ihrer gewöhnlichen zweiwertigen Kationen treten beide Metalle auch als Bestandteile zahlreicher komplexer Ionen auf. Diese sind zum Teil Kationen, wie z. B. $Zn(NH_3)$, zum Teil Anionen, wie z. B. $ZnO_2^{=}$, $Zn(CN)_4^{=}$, $CdJ_4^{=}$.

Bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen der Salze scheidet sich kathodisch das Metall, anodisch das dem Anion entsprechende Produkt ab. Bei Verwendung schwacher Ströme und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen bilden die Metalle eine kohärente Schicht, bei starken Strömen fallen sie pulverförmig aus.[5]

Zink.

Geschmolzene Zinksalze, sowie geschmolzenes Zinkoxyd geben bei der Elektrolyse kathodisch Zink.

Die Abscheidung des Zinks aus wässerigen Lösungen in schwammiger Form wird durch die Gegenwart von Alkali befördert.[6] Die kohärente Form bildet sich beim Durchblasen von Luft.

Bei Elektrolyse von Zinksalzlösungen mit einer Drahtkathode, welche nur die Oberfläche des Elektrolyten berührt, scheidet sich das Metall in Form dünner auf der Oberfläche schwimmender Blätter ab. Die Gegenwart einer geringen öligen Verunreinigung ist hierfür notwendig.[7]

Zink als Anode bei der Elektrolyse reduziert stärker als ohne Stromdurchgang. Es beruht dies vielleicht auf der Bildung einwertiger Zinkionen. Vielleicht beruht hierauf auch die Wirkung des Gladstone und Tribeschen Kupferzinkpaares; vielleicht handelt es sich aber nur um eine Vergrößerung der reduzierenden Oberfläche (durch den Kupferschwamm).

---

[1] A. Campetti, Atti di Torino **1901**. 251. — [2] Eichberg u. Kalier, Wien. Sitzber. **108** II. 212. 1899. — [3] A. Coehn, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 591. 1902. — [4] P. Lebeau, C. R. **126**. 744. 1898. Über Be-Amalgam vgl. W. Ramsay, Trans. Chem. Soc. **55**. 521. 1889. — [5] A. Bertrand, C. R. **83**. 854. 1878. H. Meyers, ibid. **74**. 198. 1872. — [6] F. Foerster u. O. Günther, Ztschr. f. Elektrochem. **6**. 301. 1899. Nahnsen, Ztschr. f. phys. Chem. **9**. 380. 1892. — [7] F. Mylius u. O. Fromm, Ann. d. Phys. **51**. 594. 1894.

Cadmium.

Die Abscheidung von Cadmium aus Lösungen erfolgt besonders gut bei der Elektrolyse des Doppelsalzes Jodcadmium-Jodkalium.[1]

Cadmiumphosphat gibt quantitativ Cd.[2]

Gruppe des Kupfers.

Quecksilber, Kupfer, Silber, Gold.

Quecksilber.

Das Quecksilber bildet einwertige Ionen (als Merkuroion Hg^{+}) oder zweiwertige (als Merkuriion Hg^{++}). Außerdem hat es Neigung zur Bildung des zweiwertigen Doppelions Hg_2^{++}[3], sowie in der Merkuristufe zahlreicher komplexer Ionen, insbesondere mit den Halogenen.

Bei der Elektrolyse von Merkurisalzen entsteht an der Kathode Quecksilber und Merkurosalz; in alkoholischer Lösung bildet sich zuerst Merkurosalz und dann metallisches Quecksilber.[4] Dabei amalgamieren sich die meisten Kathoden, falls sie aus Platin oder Aluminium bestehen, nur bei starken Strömen, oder wenn vorher Wasserstoff an ihnen entwickelt war.[5]

Quecksilber als Kathodenmaterial amalgamiert sich mit den zahlreichen entladenen Kationen. Die Bildung eines Wasserstoffamalgams hat sich nicht nachweisen lassen.

An Quecksilberelektroden treten bei Stromdurchgang infolge veränderter Oberflächenspannung Formänderungen und Bewegungserscheinungen auf. Im allgemeinen wird die Oberflächenspannung einer Quecksilber**kathode** vergrößert, einer Quecksilber**anode** verringert. In konzentrierten Sulfidlösungen ist das umgekehrt, während in Cyanidlösungen sowohl kathodische, wie anodische Polarisation eine Abnahme der Oberflächenspannung hervorruft. In Lösungen von Merkuronitrat treten die Erscheinungen nur bei hohen Stromdichten auf, weil in solchen Lösungen Quecksilber relativ unpolarisierbar ist.

Die elektrokapillaren Erscheinungen sind experimentell und theoretisch vielfach untersucht[6] und gaben Anlaß zur Konstruktion der Kapillarelektrometer und der elektrokapillaren Kraftmaschine von LIPPMANN.

---

[1] W. HITTORF, POGG. Ann. **103.** 1. 1858. — [2] E. SMITH, Am. Chem. Journ. **12.** 1890; s. auch A. HOLLARD, Bull. Soc. Chim. **29.** 217. 1903. — [3] A. OGG, Ztschr. f. phys. Chem. **22.** 536. 1897. W. v. BOLTON, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 73. 93. 183. 1895. — [4] H. BUFF, LIEB. Ann. **110.** 270. 1853. — [5] CAILLETET, Soc. franç. de Phys. April 1884. W. OSTWALD u. R. LUTHER, Hand- und Hilfsbuch 1902. p. 322 Anm. — [6] C. HENRY, GILB. Ann. **6.** 270. 1800. GERBOIN, ibid. **11.** 340. 1801. HELLWIG, ibid. **32.** 289. 1809. P. ERMANN, ibid. **32.** 261. 1809. A. PAALZOW, POGG. Ann. **104.** 419. 1858. W. C. SABINE, Phil. Mag. (5) **2.** 481. 1876. G. QUINCKE, POGG. Ann. **139.** 70. 1870; **153.** 192. 1874. G. LIPPMANN, POGG. Ann. **149.** 561. 1873; Ann. Chim. Phys. (5) **5.** 494. 1875; **12.** 1877; C. R. **95.** 686. 1882. H. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **7.** 337. 1879; Ges. Abh. 855. 925. W. OSTWALD, Phil. Mag. (5) **22.** 70. 1886; Ztschr. f. phys. Chem. **1.** 508. **3.** 354. 1889. E. BICHAT u. R. BLONDLOT, C. R. **100.** 791. 1885. H. PELLAT, ibid. **104.** 1099. 1887; **108.** 667. 1889. M. GOUY, ibid. **114.** 22. 211. 657. 1892; **121.** 767. **131.** 255. 939. 1900; **132.** 822 1901; **133.** 284. 1301. 1901; **134.** 1305. 1902; **136.** 1903; Ann. Chim. Phys. (7) **29.** 145. 1903. A. KÖNIG, WIED Ann. **16.** 1. F. PASCHEN, ibid. **39.** 43; **40.** 36; **41.** 42. 177. 186. 801. 809. 1890; **43.** 568; **44.** 1891. E. WARBURG, ibid. **38.** 321. 1889; **41.** 1. 1890; Verh. phys. Ges. **17.** 24. G. MEYER, WIED. Ann. **45.** 508. 1892; **53.** 845. 1894; **56.** 680. 1895; **67.** 433. Verh. phys. Ges. **17.** 46. 1898. V. ROTHMUND, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 1. H. SCHREBER, WIED. Ann. **53.** 109. 1894. E. BOUTY, Ann. Chim. Phys. (7) **3.** 145. H. LUGGIN, Ztschr. f. phys. Chem. **16.** 677. 1895. W. NERNST, zusammenfassend: WIED. Ann. **58.** 1896, Beilage zu Heft 8. W. PALMAER, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 264.

Kupfer.

Das Metall bildet vorwiegend einwertige Ionen als Cuproion Cu^+ oder zweiwertige als Cupriion Cu^{++} (es sind zudem Andeutungen für das Vorhandensein höherer und niedrigerer Oxydationsstufen vorhanden). Außerdem bildet Kupfer zahlreiche komplexe Kationen und Anionen, insbesondere mit N-, S- und organischen OH-Derivaten.

Bei hohen Stromdichten, in der Wärme und bei der Elektrolyse der Haloidsalze des Kupfers geht das Metall als Cuproion, bei der Elektrolyse der Salze der Sauerstoffsäuren vorwiegend als Cupriion in Lösung.[1]

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Cuprochlorid CuCl entsteht Cu und Cl. Das entstehende Metall löst sich im geschmolzenen Elektrolyten.[2]

Cuprichlorid in Lösung zwischen Platinelektroden geht in Kupfer und Cuprochlorid über, von letzterem bildet sich um so mehr, je größer die Stromdichte und die Konzentration ist.[3]

Bei der elektrolytischen Zersetzung von Kupfersulfat $CuSO_4$[4] scheidet sich an der Kathode Kupfer ab, bei Verwendung von Kupferanoden gehen diese in Lösung. Bei ungenügender Rührung bildet sich an der Kathode gelbes Kupferhydrür.[5] Doch kann sich auch bei schwefelsaurem Elektrolyt Kupferoxydul Cu_2O abscheiden.[6] An einer Kupferanode findet sich nach länger dauernder Elektrolyse ein kupferhaltiger Schlamm. Die Herkunft des metallischen Kupfers in diesem Anodenschlamm ist aus einer primären Bildung von Cuproionen zu erklären, welche sich in Kupfer und Cupriion umsetzen: $2Cu^{\cdot} = Cu + Cu^{\cdot\cdot}$. Auf die Erscheinung sind Oberfläche der Anode, Stromdichte und Temperatur u. s. w. von Einfluß.[7]

Bei der Elektrolyse von Fehlingscher Lösung scheidet sich an einer Platinanode Kupferoxydul ab.[8]

Acetate geben ein Gemenge von Kupfer, Kupferoxydul und Kupferoxyd an der Kathode.[9]

Bei der Elektrolyse einer Kupferoxydammoniaklösung mit großer Stromdichte erhält man an der Kathode auf der Oberfläche der Lösung dünne Kupferblättchen.[10]

Um das Kupfer aus den Erzen zu gewinnen, werden diese selbst als Elektroden in die Bäder eingehängt; Cu_2S als Anode: Das Kupfer geht in schwefelsaurer Lösung als $Cu^{\cdot\cdot}$, in salzsaurer als $Cu^{\cdot}$ in Lösung, der Schwefel bleibt zurück. Cu_2S als Kathode: in saurer Lösung geht der Schwefel als Schwefelwasserstoff fort, in alkalischer geht er als Ion in Lösung. Das Kupfer bleibt schwammig zurück.[11]

---

36. 664. 1901. H. Carveth, Journ. of phys. Chem. **2.** 289. 1898. S. W. Smith, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 433. 1900. J. Bernstein, ibid. **38.** 200. 1901. J. J. van Laar, ibid. **41.** 385. 1902. J. Billitzer, ibid. **48.** 513. 549; **49.** 709. 1904. W. Einthoven, Arch. f. Physiol. **79.** 1. 1900. L. Hermann u. M. Gildemeister, ibid. **79.** 26. 1900. G. Kučera, Ann. d. Phys. (4) **11.** 529; 698. 1903. C. Christiansen, ibid. (4) **12.** 1072. 1903.

[1] W. v. Bolton, Ztschr. f. Elektrochem. **2.** 73. 93. 183. 1895. — [2] H. Buff, Lieb. Ann. **110.** 267. 1859. Dagegen F. Quincke, Wied. Ann. **36.** 270. 1888. — [3] L. Jonas, Pogg. Ann. **58.** 210. 1843. — [4] Magnus, ibid. **102.** 48. 1857. Jacobi, Bull. St. Petersb. **9.** 333. 1855. Dupré, Archives de Genève **35.** 99. 1857. Gore, Nature **28.** 473. 1882. F. L. Perrot, C. R. **49.** 37. 1859. A. Soret, ibid. **107.** 733. 1888; **108.** 1298. 1889. — [5] A. Coehn, Diss. Erlangen 1888. — [6] A. Chassy, C. R. **119.** 271. 1894. Q. Majorana, Acc. dei Lincei (5) **4.** 376. 1895. F. Förster u. O. Seidel, Ztschr. f. anorg. Chem. **14.** 106. 1897. Th. W. Richards, E. Collins und G. Heimrod, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 324. 1900. E. Abel, Ztschr. f. anorg. Chem. **26.** 361. 1901. — [7] H. Wohlwill, Ztschr. f. Elekrochem. **9.** 311. 1903. F. Fischer, ibid. **9.** 807. 1903; Ztschr. f. phys. Chem. **48.** 117. 1904. R. Luther, ibid. **36.** 395. 1901. F. Förster u. O. Seidel, l. c., E. Abel, l. c., Th. W. Richards, E. Collins und G. Heimrod, l. c. — [8] R. Luther, Ztschr. f. Elektr. **8.** 645. 1902. — [9] G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** 193. 1856; Wied. Ann. **6.** 82. 1879. H. Schützenberger, C. R. **86.** 1265. 1397. 1878; Bull. de la Soc. Chim. **31.** 291. 1879. — [10] F. Mylius u. O. Fromm, Wied. Ann. **51.** 593. 1894. — [11] I. Egli, Ztsch. f. anorg. Chem. **30.** 18. 1902.

Silber.

Silber löst sich elektrolytisch vorwiegend als einwertiges Ion Ag^+. Außerdem ist es fähig, in zahlreichen Komplexen, insbesondere N- und S-haltigen Ionen, aufzutreten. Unbeständige nieder- und höherwertige Ionen sind wahrscheinlich.

Geschmolzene Silbersalze, z. B. Silbernitrat, Chlorsilber und Jodsilber (letzteres auch im festen Zustande) werden bei der Elektrolyse zerlegt.[1]

Bei der Elektrolyse von gelösten Silbersalzen, wie Silbersulfat und -nitrat, scheidet sich an der Kathode metallisches Silber in Kristallen ab, die häufig in Gestalt eines Baumes, Dianabaum, an die Kathode anwachsen. Aus konzentrierten Lösungen setzt sich das Silber in zusammenhängenden Schichten ab.[2]

Bei großer Stromdichte bildet das Silber an der Kathode neben sich abscheidendem Wasserstoff einen schwarzen Niederschlag von einer allotropen Modifikation des Silbers, die sich leicht in die gewöhnliche grauweiße Form umwandelt. Das ausgeschiedene Silber hat die Neigung, sich auf dem Elektrolyten bezw. der Glaswand auszubreiten.[3]

An einer Platinanode entstehen Derivate des Silberoxyds. Silberanoden bedecken sich in zahlreichen Elektrolyten mit Silbersuperoxyd.[4]

Bei Anwesenheit von Halogenionen im Elektrolyten entstehen an der Anode dunkelgefärbte, farbenempfindliche, chlorürhaltige(?) Ag-Verbindungen.[5]

Über die Verwendung der Zersetzung des Silbernitrats in den Silbervoltametern siehe p. 879.[6] Von zwei unter sonst gleichen Bedingungen beobachteten Voltametern, von denen das eine unter einer evakuierten Glocke stand, zeigte dieses eine größere Ag-Abscheidung.[7] Die Ursache liegt nach RICHARDS und HEIMROD darin, daß im ersteren Falle das an der Anode entstehende Argentoion (Ag_2^+ oder Ag_3^+) durch Luft-Sauerstoff zu dem normalen Ag^+ oxydiert wird.

Bei Elektrolyse einer Lösung von Salzen der Silbercyanwasserstoffsäure scheidet sich das Silber an der Kathode, wie von W. SIEMENS zuerst gezeigt wurde, in Form eines festhaftenden homogenen Überzugs ab.[8]

Gold.

Das einzige einigermaßen beständige Ion des Goldes scheint das dreiwertige Auriion Au^{+++} zu sein. Indes hat es eine große Neigung, komplexe Ionen zu bilden, z. B. $AuCl_4^-$, $Au(CN)_4^-$, $Au(S_2O_3)_3^{---}$. Sehr unbeständig ist das einwertige Auroion Au^+; auch dessen komplexe Derivate, z. B. $AuCl_3^{--}$ zerfallen in wässerigen Lösungen in Gold und Derivate des dreiwertigen Goldes.

Bei der Elektrolyse einer völlig säurefreien Lösung von Goldchlorid $AuCl_3$ entwickelt sich an der Anode Chlor, ohne daß Gold in Lösung geht. Erst bei Gegenwart überschüssiger Chlorionen (HCl, Chloride) hört die Chlorentwickelung auf und die Goldanode löst sich, da jetzt die Gelegenheit zur Bildung der $AuCl_4$-Ionen gegeben ist. Der Anodenschlamm enthält metallisches Gold. Die in Lösung gehenden Auroderivate zerfallen in Gold und Auriderivate:

---

[1] M. FARADAY, Exp. Res. 5. Reihe. O. LEHMANN, WIED. Ann. **24.** 1. 1885. — [2] KIRMIS, POGG. Ann. **158.** 121. 1876. F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **26.** 212. 1885. E. MYLIUS u. O. FROMM, ibid. **51.** 603. 1894. — [3] PRIESTLEY, NICHOLS Journ. **1.** 198. 1802. RITTER, GEHLERS neues Journ. **3.** 561. 1804. BRUGNATELLI, GILB. Ann. **23.** 204. 1806. KASTNER, KASTNERS Archiv **6.** 446. 1825. G. TH. FECHNER, POGG. Ann. **47.** 2. 1839. RUHLAND, SCHWEIGG. Jorn. **15.** 413. J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **75.** 337. 1848. H. BECQUEREL, C. R. **55.** 18. 1862. G. WIEDEMANN, Elektrizität II. 509. 1894. F. MYLIUS u. O. FROMM, l. c. — [4] O. SULC, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 180. 1896; **24.** 305. 1900. E. MULDER, Rec. Pays Bas **19.** 115. 1900. — [5] H. BECQUEREL, La Lumière. — [6] Literaturzusammenstellung: TH. RICHARDS, E. COLLINS, G. HEIMROD, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 321. 1900; **41.** 302. 1902. — [7] A. SCHUSTER u. W. CROSSLEY, Proc. Roy. Soc. London **50.** 344. 1892. — [8] W. HITTORF, POGG. Ann. **103.** 1. 1858.

$3\,Au^{\cdot} = 2\,Au + Au^{\cdot\cdot\cdot}$. Dasselbe beobachtet man auch in Schwefel- bezw. Salpetersäure sowie in neutralen und alkalischen Lösungen.[1]

Goldanoden- und Goldkathoden bedecken sich in zahlreichen Lösungen mit einer lichtempfindlichen Schicht.[2]

Die kathodische Metallabscheidung ist bei schwachen Strömen eine dichte, bei starken pulverförmig.

Brauchbare Niederschläge erhält man bei der Elektrolyse der Doppelsalze der Goldchlor- z. B. Goldcyanwasserstoffsäure zu dem sogenannten Kalium–Gold–Chlorid und Kalium–Goldcyanid.[3]

Gruppe des Aluminiums.

Aluminium, seltene Erdmetalle, Indium, Thallium.

Aluminium.

Aluminium bildet in Lösungen dreiwertige Al^{+++}- und komplexe Ionen. In Form derselben geht es auch elektrolytisch in Lösung.

Die Darstellung des Aluminiums beruht auf der Elektrolyse von geschmolzenem Aluminiumchlorid[4] oder einer Lösung von Aluminiumoxyd (Tonerde) in geschmolzenem Kryolith mit Kohleelektroden.[5]

Die Elektrolyse der wässerigen Aluminiumsalzlösungen liefert an der Kathode auch bei sehr hohen Stromdichten kein Metall, sondern Aluminiumhydroxyd.[6]

Bei der Elektrolyse von zahlreichen Elektrolyten mit Aluminiumelektroden bildet sich an der Anode eine schlecht leitende Schicht von Aluminiumsuboxyd, welches bei seiner Umsetzung mit Wasser eine Wasserstoffentwickelung veranlaßt.[7] Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen entsteht an beiden Elektroden Wasserstoff, welcher bei siliciumhaltigem Aluminium selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff beigemengt enthält.[8]

Verwendet man bei einigen für den folgenden Zweck besonders geeigneten Elektrolyten (Sulfaten, Phosphaten, Oleaten) als eine Elektrode Platin, als andere Aluminium, so fließt ein Strom bei der Elektrolyse mit Wechselströmen nur in der Richtung, in welcher die Aluminiumelektrode die Kathode bildet. Im umgekehrten Falle wird durch die anodische Polarisierung des Aluminiums dem Stromdurchgange ein großer Widerstand entgegengesetzt. Diese Eigentümlichkeit macht es möglich, eine derartige Zelle als Gleichrichter für Wechselströme zu verwenden.[9]

Bei der Elektrolyse von Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Alkalihydroxyden und Chloriden, Alaun u. s. w. mit Wechselstrom leuchten Aluminiumelektroden auf. Bei einer Stromdichte von 0,06 Amp./cm^2 ist das ausgestrahlte Licht stark genug, um dabei zu lesen. Mit wachsender Spannung nimmt die Helligkeit zu, mit erhöhter Temperatur verringert sie sich. Bei der Elektrolyse

[1] A. SCHIEL, POGG. Ann. **159.** 493. 1876. M. BERTHELOT, C. R. **89.** 683. 1879. F. STREINTZ, WIED. Ann. **33.** 467. 1888. H. WOHLWILL, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 379. 402, 421. 1898; **9.** 315. 1903. — [2] M. BERTHELOT, l. c. E. BOSE u. H. KOCHAN, Ztschr. f. phys. Chem. **38.** 28. 1901. — [3] W. HITTORF, POGG. Ann. **103.** 1. 1858. — [4] R. BUNSEN, POGG. Ann. **92.** 648. 1854. H. DEVILLE, Ann. Chim. Phys. (3) **43.** 29. 1855. W. HITTORF, POGG. Ann. **106.** 571. 1859; WIED. Ann. **4.** 403. 1878. — [5] F. HABER, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 607. 1902. — [6] W. HITTORF, POGG. Ann. **103.** 48. 1853. A. BERTRAND, C. R. **83.** 854. 1876. WIELAND, Chem. Ber. **17.** 1611. 1884. GORE, Proc. Birmingh. Soc. (2) **5.** 371. 1886. BURGHARDT und TWINTING, Lum. él. **26.** 434. 1887. — [7] H. WÖHLER und H. BUFF, LIEB. Ann. **103.** 218. 1857. E. BEETZ, POGG. Ann. **127.** 45. 1866; WIED. Ann. **2.** 94. 1877. DUCRETET, C. R. **80.** 280. 1883. — [8] H. WÖHLER u. H. BUFF, l. c. NEYRENEUF, Journ. de Phys. (2) **8.** 250. 1888. — [9] Literaturzusammenstellung s. F. FISCHER, Ztschr. f. phys. Chem. **48.** 117. 1904; ferner p. 938.

mit Gleichstrom leuchtet nur die Aluminiumanode auf, die Kathode nur dann, wenn sie vorher einmal anodisch polarisiert war.[1]

Lanthan, Cer, Neodym.

Lanthan ist nur als dreiwertiges Ion La^{+++}, Cer und Neodym als dreiwertiges Ceroion Ce^{+++} und als vierwertiges Ceriion Ce^{++++} und als Nd^{+++} und Nd^{++++} in Lösung bekannt. Bei der Elektrolyse der geschmolzenen Chloride und Fluoride von Lanthan, Cer und Neodym scheiden sich bei Zusatz der Alkalihaloide die Metalle an einer Eisendrahtkathode ab.[2] Bei der Elektrolyse von Schmelzen von Cersalzen mit Kryolith erhält man an der Kathode Cer–Aluminiumlegierungen.

Indium, Thallium.

Indium ist in Lösungen nur als dreiwertiges Ion: In^{+++} beständig; die unbeständigen Ionen In^{+} und In^{++} zerfallen in Indiummetall und In^{+++}, Thallium bildet das Thalloion Tl^{+} und das Thalliion Tl^{+++}; letzteres bildet mit Halogenionen komplexe Anionen. Elektrolytisch geht Thallium vorwiegend als einwertiges Ion in Lösung.

Die Lösungen der Salze und Hydroxyde der Metalle scheiden bei der Elektrolyse an der Kathode das Metall ab. Anodisch wird Thalloion zu Thalliion oxydiert.

Alkalische Thalliumlösungen geben an einer unangreifbaren Anode einen braunen Niederschlag, der sehr angenähert, aber nicht ganz genau der Formel Tl_2O_3 entspricht.[3]

Gruppe des Bleis.

Zinn, Blei.

Zinn.

Zinn kann in Form von Stannoionen Sn^{++} und wahrscheinlich auch Stanniionen Sn^{++++} in Lösung vorhanden sein. In beiden Oxydationsstufen bildet es zahlreiche, insbesondere schwefelhaltige komplexe Ionen. Elektrolytisch löst es sich vorwiegend zweiwertig, nur in alkalischen Lösungen von Nitraten und in Alkalipolysulfiden löst es sich vierwertig.

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Stannochlorid bildet sich aus einer Platinkathode eine leicht schmelzbare Platin–Zinnlegierung.[4] Bei der elektrolytischen Zersetzung von Zinnsalzlösungen scheidet sich an der Kathode das Metall ab.[5] Die Art der Abscheidung ist bei Verwendung konzentrierter Lösungen, geringer Stromdichte und bei gutem Rühren eine kohärente Schicht. Schwammförmig scheidet sich das Metall an den Stellen der Kathode ab, an denen infolge Verarmung an Zinnionen andere elektrolytische Reaktionen eintreten.[6]

---

[1] F. EICHBERG u. L. KALLER, Wien. Sitzber. **108** II. 212. 1899. W. MITKEWITSCH, E. KUTEINIKOW, Beibl. Ann. d. Phys. **1901.** 717. — [2] R. BUNSEN, POGG. Ann. **155.** 633. 1875. W. MUTHMANN, H. HOFER, L. WEISS, LIEB. Ann. **320.** 231. 1902. J. STERBA, C. R. **133.** 221. 1901. — [3] SCHUCHT, Chem. News **47.** 209. 1883. GORE, ibid. **49.** 205. 1884; Proc. Roy. Soc. London **36.** 331. 1884. F. FÖRSTER, Ztschr. f. anorg. Chem. **15.** 71. 1897. L. JONAS, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 523. 1903. M. HEIBERG, Ztschr. f. anorg. Chem. **35.** 347. 1903. — [4] M. FARADAY, Exp. Res. § 819. 1834. — [5] W. HITTORF, POGG. Ann. **106.** 337. 1859. — [6] W. PFANNHAUSER, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 41. 1902.

Blei.

Blei bildet für gewöhnlich zweiwertiges Plumboion Pb^{++}, unter Umständen auch vierwertiges Plumbiion Pb^{++++}. Von beiden Ionenarten sind komplexe Derivate bekannt: die Ionen der Plumbite und Plumbate, der Plumbo- und Plumbihalogenwasserstoffsäure u. s. w.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Bleisalze scheidet sich das Metall an der Kathode ab, an Platinkathoden legiert es sich.[1]

Die Lösungen der Bleisalze geben bei der Zersetzung an der Kathode das Metall.[2] Dasselbe scheidet sich in Form von astförmig aneinandergesetzten Blättchen ab und bildet ein baumartiges Gebilde, den „Saturnobaum". Derselbe wächst auch durch poröse Scheidewände hindurch.[3]

Der Niederschlag von Blei ist schwammig und inhomogen, bei Gegenwart von geringen Mengen Plumbisalz[4], und bei neutraler Reaktion der Lösung[5], da in letzterem Falle gleichzeitig basische Salze ausfallen. Saure und alkalische Lösungen vermögen diese zu lösen. Um die Bildung von Wasserstoff an der Kathode zu vermeiden, wählt man die Bleikonzentration groß, die Säurekonzentration klein.

Anodisch entsteht bei der Elektrolyse von Bleisalzlösungen Bleisuperoxyd, dessen Wassergehalt und sonstige Zusammensetzung von den Versuchsbedingungen abhängt. Das Superoxyd scheint sekundär durch Hydrolyse des primär gebildeten Plumbisalzes zu entstehen. Bei der Elektrolyse von sehr konzentrierter vollkommen neutraler Bleinitratlösung scheidet sich dasselbe in kompakter, glasglänzender, sehr harter Form ab. Bei der Elektrolyse alkalischer Bleilösungen entsteht nebenbei auch Bleioxyd + Sauerstoff.[6]

Die Elektrolyse von Bleinitrat in Pyridinlösung ergibt die dem Faradayschen Gesetz entsprechende Bleimengen.[7]

Bleianoden gehen bei der Elektrolyse von alkalischen und sauren Lösungen, je nach den Versuchsbedingungen zwei- oder vierwertig in Lösung. In letzterem Falle kann das entstandene Plumbisalz hydrolitisch gespalten werden, so daß die Bleianode direkt zu Bleisuperoxyd[8] oxydiert wird.

Die Vorgänge an Bleielektroden, besonders in schwefelsaurer Lösung sind eingehend untersucht, da dieselben die Grundlagen für die Theorie des Akkumulators bilden.[9]

Bleikathoden zerstäuben bei hohen Stromdichten in saurer und alkalischer Lösung.[10]

Gruppe des Antimons.

Antimon, Wismut.

Antimon.

Das Antimon ist als dreiwertiges Kation Sb^{+++} nur spurenhaft in Lösung vorhanden. Dagegen bildet es zahlreiche komplexe Anionen, welche sich sowohl vom dreiwertigen wie vom fünfwertigen Antimon ableiten.

---

[1] M. Faraday, Exp. Res. § 789. 1834. R. Lorenz, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 277. 1900. G. Auerbach, Ztschr. f. anorg. Chem. **28.** 1. 1901. Daselbst über Bildung von „Bleinebeln". — [2] I. Wieland, Chem. Ber. **17.** 1611. 1884. — [3] Bischoff und Witting, Gilb. Ann. **74.** 424. 1822. — [4] K. Elbs u. F. Rixon, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 267. 1903. — [5] L. Glaser, ibid. **7.** 365. 381. 1900. — [6] Ritter, Gilb. Ann. **2.** 82. 1799. P. Ferchland, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 670. 1903. A. Hollard, Bull. soc. chim. **29.** 217. 1903; C. R. **138.** 142. 1904. — [7] L. Kahlenberg, Journ. of phys. Chem. **4.** 349. 1900. — [8] R. Böttger, Pogg. Ann. **50.** 45. 1840. K. Elbs u. F. Fischer, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 343. 1900. K. Elbs u. J. Forssel, ibid. **8.** 760. 1902. — [9] Vgl. die Monographien von K. Elbs u. F. Dolezalek über diesen Gegenstand, ferner die Diskussion Ztschr. f. Elektrochem. **5.** 52. 1898. — [10] G. Bredig u. F. Haber, Chem. Ber. **31.** 2741. 1898.

Geschmolzenes Antimontrisulfid spaltet sich durch Elektrolyse in Antimon und Schwefel.[1]

Lösungen von Atimontrichlorid geben bei der Elektrolyse in Gegenwart von Salmiak kathodisch Antimon.[2] Mit Salzsäure versetzte Lösungen scheiden bei geringen Stromdichten an der Kathode eine spezifisch leichtere Modifikation des Antimons ab, welche noch $SbCl_3$ beigemengt enthält, und bei geringen mechanischen Reinigungen unter Aussendung eines weißen Rauches und Wärmeentwickelung explodiert[3] — das sogenannte explosive Antimon. Bei der Elektrolyse der Salze, welche im Anion das Antimon enthalten, bildet sich das explosive Sb nicht.[4]

Bei der Elektrolyse von Brechweinstein entsteht an der Anode ein Gemenge von Antimon und Antimontrioxyd.[5]

Aus einer Lösung von Antimontrichlorid in Methylalkohol wird durch den Strom die dem FARADAYschen Gesetz entsprechende Antimonmenge abgeschieden.[6]

Kathodisch kann sich bei der Elektrolyse von sauren und alkalischen Antimonlösungen Antimonwasserstoff bilden.[7]

Wismut.

Das Wismut geht in Form eines dreiwertigen Ions Bi^{+++} in Lösung.

Bei der Elektrolyse von Lösungen der Wismutsalze entsteht an der Kathode das Metall, an der Anode bildet sich durch sekundäre Prozesse Wismutsuperoxyd.[8]

An einer Wismutanode bildet sich bei der Elektrolyse der Ätzalkalien Wismutsuperoxyd.[9]

Gruppe des Chroms.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan.

Chrom.

Chrom kann in Lösungen in Form des zweiwertigen Chromoions Cr^{++} oder des dreiwertigen Chromiions Cr^{+++} vorhanden sein. Außerdem gibt es Ionen, die sich vom sechswertigen Chromion ableiten; von diesem sind die bekanntesten das Chromatanion CrO_4^{--} und das Dichromatanion $Cr_2O_7^{--}$. Auch das dreiwertige Chromion ist Bestandteil sehr zahlreicher komplexer Kationen und Anionen.

Metallisches Chrom geht anodisch je nach den Versuchsbedingungen (Alkalität, Temperatur, Vorbehandlung u. s. w.) zwei-, drei- oder sechswertig (als Chromat) in Lösung.[10]

Bei der Elektrolyse von Chromsalzlösungen entsteht bei Strömen von geringer Dichte an der Kathode Wasserstoff, bei wachsender Stromdichte wird Chromiion zu Chromoion reduziert, und bei sehr großer Stromdichte zu metallischem Chrom.[11] Verwendet man als Kathode Quecksilber, so entsteht Chrom-

[1] TICHANOWITSCH u. LAPSCHIN, Bull. St. Petersb. **4.** 80. 1861. — [2] A. BERTRAND, C. R. **83.** 854. 1876. — [3] GORE, Phil. Mag. (4) **9.** 73. 1855; Phil. Trans. **148.** 185. 797. 1858; **152.** 323. 1862. MASCARENAS, Beibl. **4.** 402. 1880. PFEIFER, LIEB. Ann. **209.** 161. 1881. E. COHEN, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 1. 1904. — [4] R. BÖTTGER, POGG. Ann. **97.** 334. 1856; **104.** 292. 1858. — [5] F. HEMMELMAYER, Monatshefte **23.** 262. 1902. — [6] L. KAHLENBERG, Journ. of phys. Chem. **4.** 349. 1900. — [7] H. SCHLUNDT, Ztschr. f. analyt. Chem. **22.** 485. 1883. — [8] K. T. FISCHER, KASTNERS Arch. **16.** 219. 1829. H. WERNICKE, POGG. Ann. **141.** 109. 1870. A. BERTRAND, C. R. **83.** 856. 1876. J. WIELAND, Chem. Ber. **17.** 1611. 1884. FRANKEL, Am. Chem. Journ. **12.** 1890 D. BALACHOWSKY, C. R. **131.** 179. 1900. K. WIMMENAUER, Ztschr. f. anorg. Chem. **27.** 1. 1901. K. ELBS u. H. THÜMEL, Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 364. 1904. — [9] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **74.** 586. 1843. — [10] W. HITTORF, Ztschr. f. phys. Chem. **25.** 729. 1898; **30.** 481. 1899. — [11] B. NEUMANN, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 656. 1901. R. BUNSEN, POGG. Ann. **91.** 619. 1854. H. FERÉE, Bull. soc. chim. **25.** 617. 1901.

amalgam.[1] Anodisch können Derivate des dreiwertigen Chroms (in alkalischer Lösung noch leichter als in saurer) zu Chromaten oxydiert werden.[2]

Geschmolzene Chromsäure leitet nicht. Kaliumbichromat, in geschmolzenem Zustande elektrolysiert, gibt an der Anode Chromtrioxyd CrO_3 und Sauerstoff, während kathodisch Kaliumoxyd und Chromoxyd Cr_2O_3 bezw. chromsaures Chromoxyd CrO_2 gebildet wird.[3]

Lösungen von Chromaten und Dichromaten bezw. von Chromsäure in Wasser werden kathodisch in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, Säuretiter, Elektrodenmaterial mehr oder minder leicht zu Chromiderivaten reduziert.[4]

Auch anodisch kann bei der Elektrolyse von Chromsäure eine Reduktion eintreten, wahrscheinlich unter intermediärer Bildung einer Perchromsäure.

Molybdän, Wolfram, Uran.

Die Ionen der Elemente sind in Lösungen dreiwertig, vorwiegend aber vierwertig Mo^{++++}, Wo^{++++}, U^{++++} vorhanden. Die sechswertigen Ionen dieses Elements sind als solche nicht bekannt, da sie eine große Neigung haben, mannigfache komplexe Anionen und Kationen zu bilden. Am bekanntesten unter diesen ist das zweiwertige Uranylion UO_2^{++}, ein Derivat des sechswertigen Urans.

Die Elektrolyse von geschmolzener Molybdänsäure MoO_3 gibt an einer Platinanode Sauerstoff, während sich die Schmelze an der Kathode dunkel färbt.[5] Uranochlorid UCl_4 und Uranylchlorid leiten geschmolzen elektrolytisch. Ersteres gibt an der Kathode metallisches Uran.[6]

In ammoniakalischer oder schwach saurer Lösung scheiden sich kathodisch Molybdänoxyde bezw. Uranoxyde ab. Eine neutrale Lösung von Uranylchlorid gibt nach Hittorf bei der Elektrolyse an der Kathode Uranoxydul UO_2.[7] Angesäuerte Uranylsalzlösungen werden kathodisch zu Uranosalzen reduziert; diese letzteren umgekehrt anodisch zu Uranylsalzen oxydiert.

Gruppe des Eisens.

Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt.

Mangan.

Mangan ist in Lösungen als stabiles Manganoion Mn^{++} oder als instabiles dreiwertiges Manganiion Mn^{+++} vorhanden. In Verbindung mit Sauerstoff kann es als ein- oder zweiwertige Anionen $\overset{=}{MnO_4}$ (Manganat) und $\overset{-}{MnO_4}$ (Permanganat) vorkommen, die sich vom sechs- bezw. siebenwertigen Mangan ableiten. Ferner sind Derivate des vierwertigen Mangans bekannt. Elektrolytisch löst es sich vorwiegend als Mn^{++}; in alkalischen Lösungen siebenwertig als Permanganat.[8]

Bei der Elektrolyse der Manganosalze in wässeriger Lösung erhält man an der Kathode Mangan[9] und bei Verwendung einer negativen Elektrode aus Quecksilber Manganamalgam.[10] An der Anode können dabei Mangansuperoxyd MnO_2, Mangansuperoxydhydrat MnO_2H_2O[11] (bei Elektrolyse mit schwachen Strömen),

---

[1] H. Moissan, C. R. **88.** 180. 1879. — [2] M. le Blanc, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 290. 1900. — [3] H. Buff, Lieb. Ann. **110.** 267. 1859. W. Hittorf, Pogg. Ann. **106.** 567. 1859. — [4] Geuther, Lieb. Ann. **99.** 314. 1856. — [5] W. Hittorf, Pogg. Ann. **106.** 567. 1859. H. Buff, Lieb. Ann. **110.** 267. 1859. — [6] W. Hittorf, l. c. H. Moissan, C. R. **122.** 1088. — [7] Schucht, Chem. News **47.** 209. 1883. E. F. Smith u. L. G. Kollock, Am. Chem. Soc. Journ. **23.** 607. 1901. W. Hittorf, Pogg. Ann. **106.** 390. 1859. — [8] R. Lorenz, Ztschr. f. anorg. Chem. **12.** 393. 1896. — [9] R. Bunsen, Pogg. Ann. **31.** 619. 1854. — [10] H. Moissan, C. R. **88.** 180. 1879. — [11] W. Wernicke, Pogg. Ann. **141.** 109. 1870. Luckow, Dingl. Journ. **178.** 47. 1865. J. Wieland, Chem. Ber. **17.** 1611. 1884.

Manganisalze und das Ion der Übermangansäure MnO_4' entstehen.[1] Das letztere speziell bei der Elektrolyse der Manganosalze starker Säuren in großer Verdünnung bei einer 80^0 nicht übersteigenden Temperatur.

Bei der Elektrolyse einer stark schwefelsauren oder einer alkalischen, karbonathaltigen Lösung von Permanganat wird dieses an der Anode reduziert, im ersteren Falle durch das sich sekundär aus Überschwefelsäure bildende H_2O_2, im zweiten Falle durch das Perkarbonat.[2]

Bei der Elektrolyse von Permanganaten mit einer Kohlenanode wird die letztere zu CO_2 und Kohlenoxyd oxydiert. Das Permanganat regeneriert sich, so daß die Reaktion scheinbar über eine intermediäre Verbindung des Kohlenstoffs mit den MnO_4'-Ionen geht, welche sich mit Wasser zu Kohlendioxyd und Übermangansäure zersetzt.[3]

Eisen.

Eisen ist in Lösungen (als Kation) als zweiwertiges Ferroion Fe^{++} und als dreiwertiges Ferriion Fe^{+++} vorhanden. Außerdem ist es befähigt, eine Reihe komplexer Anionen zu bilden, das Ferration $\overset{--}{FeO_4}$ ein Derivat des sechswertigen Eisens, die Anionen der Ferrocyanwasserstoffsäure $\overset{----}{Fe(CN)_6}$, das sich vom Ferroion, und der Ferricyanwasserstoffsäure $\overset{---}{Fe(CN)_6}$, welches sich vom Ferriion ableitet, und andere.

Eisen löst sich elektrolytisch primär meist als Ferroion, ausnahmsweise auch als Ferrit oder als Ferrat.

Die Lösungen der Ferrosalze in Wasser geben bei der Elektrolyse an der Kathode Eisen, Wasserstoff, und falls sie nicht angesäuert sind, Eisenoxydul.[4] An einer Quecksilberkathode bildet sich ein Amalgam.[5] Die elektrolytischen Niederschläge von Eisen haben die Eigenschaft, Wasserstoff und Kohlenstoff (bei Anwesenheit von Oxalaten u. s. w.) einzuschließen. Sie können bis 112 Volumina Wasserstoff enthalten.[6] Ein solches Eisen verhält sich wie Stahl, ist sehr spröde und kann permanent magnetisiert werden. Wird bei der Elektrolyse eine Stahlanode gelöst, so enthält das kathodisch niedergeschlagene Eisen 0,003 $^0/_0$ Kohlenstoff, wenn der Stahl gehärtet war, war er langsam abgekühlt, so findet sich ein größerer Gehalt bis 0,034 $^0/_0$ C.[7] Auch bei Gegenwart von Oxalaten u. s. w. enthält das kathodisch ausgeschiedene Eisen Kohlenstoff.[8]

Über die Methoden der technischen Verwertung der galvanischen Abscheidung von Eisen kann nur auf die Literatur verwiesen werden.[9]

Gelöste Ferrisalze werden kathodisch zu Ferrosalzen reduziert, diese eventuell weiter zu metallischem Eisen (s. o.); anodisch wird Ferroion zu Ferriion oxydiert.[10]

Gelbes Blutlaugensalz, Kaliumferrocyanid gibt an der Kathode Wasserstoff und KOH, aber kein Eisen. An der Anode wird Ferrocyanion zu Ferricyanion oxydiert, später entsteht Sauerstoff (wobei die Lösung sauer wird).

---

[1] K. ELBS, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 260. 1900. — [2] R. LUTHER, ibid. **8.** 645. 1902. [3] C. A. SKINNER, Proc. Cambr. Phil. Soc. **10.** 261. 1900. — [4] W. HITTORF, POGG. Ann. **89.** 177. 1853. — [5] H. MOISSAN, C. R. **88.** 180. 1879. — [6] F. HABER, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 410. 1898. — [7] HOULLEVIGUE, Journ. de Phys. (3) **6.** 246. 1897; ibid. (3) **7.** 798. 1898. — [8] E. GOECKE, Diss. Bonn 1900. A. CLASSEN, Chem. Zeitung 1901. Nr. 16. H. VERWER, ibid. 1901. Nr. 75. A. SKRABAL, Chem. Ber. **35.** 3404. 1902. — [9] R. BÖTTGER, POGG. Ann. **67.** 117. 1856. STAMMER, DINGL. Journ. **161.** 303. 1861. H. MEIDINGER, ibid. **163.** 283. 1862. KRÄMER, ibid. **160.** 144. 1861. VARRENTRAPP, ibid. **187.** 152. 1869. R. LENZ, POGG. Ann. Ergzbd. **5.** 242. 1871. TICHWINSKY, Journ. d. russ. phys. u. chem. Gesellsch. **25** II. 311. 1893; Beibl. **18.** 1060. 1894. — [10] W. HITTORF, POGG. Ann. **89.** 177. 1853. H. BUFF, LIEB. Ann. **94.** 22. 1855. E. GEUTHER, ibid. **99.** 328. 1856. J. WIELAND, Chem. Ber. **17.** 1611. 1884. R. ARROTT, Phil. Mag. **22.** 427. 1843.

Gelöste Ferricyanide werden kathodisch zu Ferrocyaniden reduziert, während an der Anode Ferricyanwasserstoffsäure neben Sauerstoff entsteht.[1]

Eine Kathode aus Eisen löst sich bei der Elektrolyse einer konzentrierten Ammoniumnitratlösung zu einer goldgelben Flüssigkeit, aus der beim Erhitzen tiefschwarzes Eisenoxyduloxyd von der Zusammensetzung Fe_8O_{11} ausfällt.[2]

Bei der Elektrolyse von Alkalilaugen mit Eisenanoden geht Eisen unter Ferratbildung in Lösung. Gußeisen am leichtesten, Stahl schwieriger, Schmiedeeisen am schwierigsten. Das Eisen nimmt dann eine dunkle Färbung an, wird passiv und sehr widerstandsfähig gegen Rost. Die Ausbeute an Ferrat ist günstiger bei der Elektrolyse von Natronlauge als von Kali; sie steigt mit der Konzentration und Temperatur.[3]

Eisen als Anode wird leicht „passiv".[4]

Nickel, Kobalt.

Beide Metalle sind vorwiegend in Form zweiwertiger Ionen Ni^{++} und Co^{++} in Lösung bekannt. Beide, sowie die unbeständigen dreiwertigen Ionen, haben die Fähigkeit — speziell das Kobalt — mit anderen Gruppen, wie die Cyan- und Ammoniakgruppe zu komplexen Ionen zusammenzutreten.

Bei der Elektrolyse der Salze, welche die Metalle als Kationen enthalten, scheiden sich diese an der Kathode ab, bei größeren Stromdichten bildet Kobalt an der Anode ein Superoxyd.[5] An Quecksilberkathoden bildet sich ein Amalgam.[6]

Die qualitativen Unterscheidungen von Ni und Co elektrolysiert man in verdünnter Lösung der Neutralsalze unter Zusatz von etwas Kaliumsulfat und Kaliumbichromat zwischen Platinelektroden. Bei Gegenwart von Kobalt färbt sich die Anodenflüssigkeit infolge von Bildung von Kobaltoxyd dunkel.[7]

Als Anoden werden beide Metalle vorwiegend zu den zweiwertigen Ionen oxydiert, unter Umständen auch zu den Superoxyden.

Platinmetalle.

Osmium.

Osmium kann in Form eines zweiwertigen instabilen Kations Os^{++} und in komplexen Anionen in Lösung vorhanden sein. Von letzteren sind das Osmiumsäureanion $\overline{\overline{OsO_4}}$ und das der Osmiochlorwasserstoffsäure $\overline{\overline{OsCl_4}}$ unbeständig, während das der Osmiichlorwasserstoffsäure $\overline{\overline{OsCl_6}}$ stabiler ist.

Bei der Elektrolyse des Wassers mit einer Osmiumanode geht diese in Osmiumtetroxyd OsO_4 über. Die überosmiumsauren Salze werden kathodisch zu Osmium reduziert.[8]

Palladium.

Palladium ist in Lösungen als zweiwertiges Palladoion $Pd^{\cdot\cdot}$ und in komplexen Anionen stabil, von denen das vom vierwertigen Palladium sich ableitende Palladichlorwasserstoffanion $\overline{\overline{PdCl_6}}$ und das vom zweiwertigen Pd gebildete Anion der Palladochlorwasserstoffsäure $\overline{\overline{PdCl_4}}$ erwähnt seien.

[1] W. HITTORF, POGG. Ann. **103.** 1. 1858. H. v. HAYEK, Ztschr. anorg. Chem. **39.** 240. 1904. W. STORTENBECKER, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 409. 1898. — [2] A. KAUFMANN, ibid. **7.** 733. 1901. — [3] W. PICK, ibid. **7.** 713. 1901. F. HABER, ibid. **7.** 724. 1901. — [4] Literatur über Passivität siehe p. 938. — [5] K. T. FISCHER, KASTNERS Archiv **16.** 219. 1829. W. WERNICKE, POGG. Ann. **141.** 109. 1876. H. GORE, Proc. Birmingh. Soc. **5.** (2) 371. 1886. — [6] H. MOISSAN, C. R. **88.** 180. 1879. — [7] A. COEHN u. M. GLÄSER, Ztschr. f. anorg. Chem. **33.** 9. 1902. — [8] H. WÖHLER, LIEB. Ann. **146.** 375. 1868.

Palladosalze geben in Lösungen bei der Elektrolyse an der Kathode Palladium.[1]

An Kathoden aus Palladium bildet elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff mit dem Kathodenmaterial eine Legierung oder feste Lösung von Palladiumwasserstoff. Dabei verringert sich die Dichte des Materials. Eine Palladiumblechkathode krümmt sich bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure, so daß die der Anode zugewendete Seite konvex wird. Durch Palladiumblech, welches ein U-förmiges Rohr in zwei Teile teilt, wandert beim Durchleiten des Stromes der Wasserstoff hindurch.[2]

Platin.

Die den beiden Oxydationsstufen des Platins entsprechenden Ionen: das zweiwertige Platino- und das vierwertige Platiniion scheinen als solche nicht beständig zu sein, da sie große Neigung haben, sich mit anderen Elementen oder Gruppen zu komplexen Anionen zu vereinigen. Mit Chlor entstehen die Platinchlorwasserstoffsäuren, mit NO_2 und Cyanion die Nitrit- und Cyanverbindungen. Das Platinchlorid enthält das Ion $PtCl_4O^{--}$.

Bei der Elektrolyse von Platinchloridlösungen entspricht die abgeschiedene Menge Platin nicht dem FARADAYschen Gesetz, da Wasserstoff und Platin gemeinsam kathodisch abgeschieden werden.[3] Die Mengen beider scheinen jedoch meist in einfachem Verhältnis zu stehen.

Platin ist als Elektrodenmaterial von besonderer Bedeutung, es ist jedoch nicht als unangreifbar in allen Lösungen zu betrachten; es absorbiert beträchtliche Mengen Wasserstoff als Kathode[4] und kann in gewissen Elektrolyten, unter Legierung mit dem Kation zerstäuben bezw. in Lösung gehen.[5]

Eine Platinanode löst sich bei pulsierendem Gleichstrom oder bei Wechselstrom und Anwesenheit von Oxydationsmitteln.[6]

Halogene.

Fluor, Chlor, Brom, Jod.

Die Halogene bilden als solche nur einwertige Anionen $\overline{F}$, $\overline{Cl}$, $\overline{Br}$, $\overline{J}$. Letztere drei geben mit den freien Halogenen komplexe Ionen, von denen das Trijodion $\overline{J}_3$ das bekannteste ist. Die Ionen, welche die Halogene mit Sauerstoff verbunden enthalten, $\overline{ClO}$, $\overline{ClO}_2$, $\overline{ClO}_3$, $\overline{ClO}_4$, $\overline{BrO}$, $\overline{BrO}_3$, $\overline{JO}$, $\overline{JO}_3$, $\overline{JO}_4$, sind ebenfalls sämtlich einwertig. Außerdem sind die Halogene Bestandteile zahlreicher weiterer komplexer Ionen, von denen die Anionen der Metallhalogenwasserstoffsäuren besonders gut charakterisiert sind. Sie sind bereits bei den entsprechenden Metallen erwähnt und werden im folgenden nicht weiter berücksichtigt.

---

[1] A. BERTRAND, C. R. **83.** 854. 1876. SCHUCHT, Chem. News **47.** 209. 1883. E. SMITH u. KELLER, Am. Chem. Soc. **12.** Nr. 3. 1890; Chem. News **63.** 253. 1891. COOPER-COLES, Chem. News **79.** 280. 1899. — [2] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **136.** 483. 1869. F. RAOULT, C. R. **69.** 326. 1869. E. BEETZ, WIED. Ann. **5.** 17. 1878. M. THOMA, Ztschr. f. phys. Chem. **3.** 69. 1889. W. NERNST u. A. LESSING, Nachr. k. Ges. d. Wiss. Göttingen **1902.** 146. — [3] F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. **63.** 423. 1897. W. HITTORF u. H. SALKOWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **28.** 546. 1895. — [4] A. CROVA, Mondes **5.** 210 1864. E. ROOT, POGG. Ann. **159.** 416. 1876. E. BEETZ, WIED. Ann. **5.** 17. 1878. W. NERNST u. A. LESSING, Nachr. k. Ges. d. Wiss. Göttingen **1902.** 146. — [5] M. FARADAY, Exp. Res. 1834. p. 789. Außerdem Literatur bei G. BREDIG und F. HABER, Chem. Ber. **31.** 2741. 1898. F. GLASER, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 11. 1903. Siehe ferner p. 937, Anm. 9. — [6] R. RUER, Ztschr. f. phys. Chem. **44.** 81. 1903.

Fluor.

Fluor bildet keine sauerstoffhaltigen Ionen.

Die Elektrolyse der wasserfreien Fluorwasserstoffsäure in Gefäßen aus Platin oder Kupfer, welche zur Abscheidung des Elementes an der Anode dient kann nur bei Gegenwart eines Fluorides ausgeführt werden, da die reine Säure elektrolytisch nicht leitet. Das Kupfer wird durch einen sofort sich bildenden unlöslichen Überzug von Kupferfluorid gegen den weiteren Angriff durch Fluor geschützt.[1]

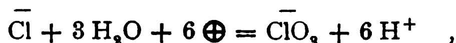
Die Elektrolyse wässeriger Lösungen der Säure liefert anodisch ozonreichen Sauerstoff. Es liegt hierin vielleicht die Ursache der besseren Stromausbeute bei anodischen Oxydationsreaktionen bei Gegenwart von etwas Flußsäure.[2]

Chlor.

Reines Chlor kann man nur bei der Elektrolyse geschmolzenen Silberchlorids erhalten.[3]

Durch Elektrolyse der Salzsäure und der Lösungen von Chloriden entstehen bei Verwendung unangreifbarer Anoden anodisch neben Chlor Sauerstoff, Hypochloridion, Chloration und Perchloration.

Dieser anodische Vorgang ist von vielen Seiten eingehend studiert und vor allen Dingen die Frage diskutiert worden, ob die Chloratbildung ein primärer Prozeß ist, etwa nach dem Schema:



$$\overline{Cl} + 3\,H_2O + 6\,\oplus = \overline{ClO}_3 + 6\,H^+ \quad ,$$

oder ein ohne Zufuhr elektrischer Ladungen sich abspielender sekundärer Vorgang: $2\,HOCl + \overline{ClO} = \overline{ClO}_3 + 2\,\overset{+}{H} + 2\,\overline{Cl}$. Es soll hier nur auf die einschlägige Literatur verwiesen werden.[4]

Chlorate werden an der Anode zu Perchloraten oxydiert.[5]

Kathodisch werden Perchlorate nicht reduziert, wohl aber Chlor, Hypochlorite und Chlorate zu Chloriden. Bei der elektrolytischen Reduktion der Chlorate spielt das Kathodenmaterial eine große Rolle: die Reduktion findet an Kobalt und Eisen viel reichlicher statt, als an Platin, Blei, Kupfer, Zink und Nickel. Die Reduktion an einer Platinkathode kann fast vollständig aufgehoben werden durch Zusatz von Chromat zum Elektrolyten: die Kathode überzieht sich hierbei wahrscheinlich mit einem Häutchen von Chromhydroxyd bezw. chromsaurem Chromoxyd, welche diese schützende Wirkung ausüben.[6]

Über Reduktion von Chloraten an einer Zink- bezw. Kupferanode siehe die zitierten Arbeiten.[7]

---

[1] H. Moissan, Bull. Soc. Chim. (3) **23.** 257. 1900. — [2] F. Skirrow, Ztschr. f. anorg. Chem. **33.** 25. 1902. F. Förster und E. Müller, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 776. 781. 1904. — [3] J. W. Mellor und E. J. Russell, Journ. Chem. Soc. **81.** 1272. 1902. — [4] F. Foerster und E. Müller, Ztschr. f. anorg. Chem. **22.** 1. 33. 1899. F. Haber und S. Grinberg, ibid. **16.** 329. 438. 1898. A. Brochet, C. R. **131.** 340. 616. 1900. R. Lorenz u. H. Wehrlin, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 389. 408. 414. 415. 437. 461. 1900. G. Adolf, ibid. **7.** 581. 1901. F. Foerster u. E. Müller, ibid. **8.** 515. 633. 665. 1902. E. Müller, ibid. **8.** 425. 1902. R. Luther, ibid. **8.** 601. 1902. F. Foerster u. E. Müller, ibid. **9.** 171. 195. 1903. I. Mellor, l. c. R. Luther u. F. J. Brislee, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 216. 1903. — [5] F. Förster, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 386. 1898. F. Winteler, ibid. **5.** 50. 1899. — [6] E. Müller, Ztschr. f anorg. Chem. **26.** 1. 1901; Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 398. 1901. — [7] W. D. Bancroft, Trans. Am. El. Chem. Soc. **1.** 65. 1901. C. Burrows, Journ. of phys. Chem. **6.** 417. 1902. A. Brochet, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 160. 1903. D. Tommasi, C. R. **136.** 1005. 1903.

Brom, Jod.

Außer den elementaren Ionen $\overline{\mathrm{Br}}$ und $\overline{\mathrm{J}}$ ist Brom imstande, die sauerstoffhaltigen Anionen der Hypobromite $\overline{\mathrm{BrO}}$ und Bromate $\overline{\mathrm{BrO_3}}$ und Jod die der Trijodide $\overline{\mathrm{J_3}}$, Hypojodite $\overline{\mathrm{JO}}$, Jodate $\overline{\mathrm{JO_3}}$ und Perjodate $\overline{\mathrm{JO_4}}$ zu bilden.

Die Halogene werden kathodisch zu den entsprechenden Halogenionen reduziert, diese in sauren Lösungen anodisch zu Brom bezw. Trijodion und Jod oxydiert. In alkalischer bezw. schwach saurer Lösung entsteht an der Anode Hypobromit und Bromat bezw. Jodat.

Jodate lassen sich weiter zu Perjodaten oxydieren. Geringe Stromdichte, tiefe Temperatur und Anwesenheit von Chlorion begünstigt den Vorgang.[1] Kathodisch werden die Bromate und Jodate in sauren Lösungen zu Brom bezw. Jod reduziert, in alkalischen zu Bromion bezw. Jodion. Das Elektrodenmaterial spielt hierbei eine große Rolle.

Schwefel.

Schwefel ist in wässerigen Lösungen in Form von Schwefelionen $\overset{=}{\mathrm{S}}$, $\overset{=}{\mathrm{S_2}}$, $\overset{=}{\mathrm{S_3}}$ usw. und einer großen Anzahl zusammengesetzter Anionen vorhanden z. B.: Sulfationen $\overset{=}{\mathrm{SO_4}}$ und $\overline{\mathrm{SO_4H}}$, Sulfit $\overset{=}{\mathrm{SO_3}}$, Dithionat, Polythionat, Sulfocyanion.

Die Lösungen der Sulfide und Polysulfide geben bei der Elektrolyse an der Kathode Schwefelwasserstoff[2], an der Anode Schwefel, Thiosulfat, Sulfit, Sulfat und andere Schwefelsauerstoffionen.[3] Es zeigen sich dabei regelmäßige Stromschwankungen, welche durch die Bildung und Wiederauflösung des dünnen Schwefelhäutchens bedingt sind.

Stark saure Sulfatlösungen werden anodisch zu Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ oxydiert.[4] Anwesenheit einer geringen Menge Chlor- oder Fluorion, von Ammonium-, Kalium-, Aluminiumsalzen befördern die Bildung derselben.[5]

Lösungen von Alkalisulfiten, welche mit platinierten Platinelektroden elektrolysiert werden, die in Schwefelsäure oder Natronlauge vorpolarisiert waren, geben anodisch Dithionate, bei nicht vorpolarisierten Anode Sulfate.[6]

Saures schwefligsaures Alkali liefert an der Kathode Wasserstoff und Hydrosulfit.[7]

Thiosulfate werden anodisch quantitativ zu Tetrathionaten oxydiert, wenn die Lösung während der Elektrolyse streng neutral gehalten wird. Anderenfalls entstehen auch Schwefel, Sulfat, Sulfit, Trithionat u. s. w.[8]

Ebenso verhalten sich die Polythionate.

Bei Verwendung von Kathoden aus Schwefelmetallen, wie Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelsilber entsteht an denselben bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen Schwefelwasserstoff.[9]

---

[1] E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 509. 1901. E. MÜLLER u. O. FRIEDBERGER, Chem. Ber. **35.** 2652. 1903. — [2] H. BUFF, LIEB. Ann. **4.** 257. 1865. — [3] A. BROCHET u. G. RANSON, C. R. **136.** 1134. 1903. K. KOELICHEN, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 629. 1901. F. DURKEE, Am. chem. Journ. **18.** 525. 1896. — [4] M. BERTHELOT, C. R. **90.** 269. 1880; **114.** 876. 1892. F. RICHARZ, WIED. Ann. **29.** 183. 1884; **31.** 912. 1887. H. MARSHALL, Journ. Chem. Soc. **1891.** 771. K. ELBS, Journ. prakt. Chem. **48.** 185. 1893. A. v. BAYER u. V. VILLIGER, Chem. Ber. **24.** 853. 1901. E. MÜLLER und O. FRIEDBERGER, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 230. 1902. — [5] K. ELBS u. O. SCHÖNHERR, ibid. **2.** 245. 1895. E. MÜLLER, ibid. **10.** 781. 1904. — [6] F. FOERSTER u. F. FRIESSNER, Chem. Ber. **35.** 2515. 1902. — [7] E. SCHÜTZENBERGER, C. R. **69.** 196. 1868. FRANK, Jahrb. d. Elektrochem. **1901.** 430; **1902.** 471. — [8] C. J. THATCHER, Ztschr. f. phys. Chem. **47.** 641. 1904. — [9] A. WEIGHTMAN, Journ. of phys. Chem. **7.** 18. 1903. Vgl. auch G. BREDIG u. F. HABER, **31.** 2741. 1898.

Selen—Tellur.

Die beiden Elemente verhalten sich bei der Elektrolyse ihrer den Schwefelderivaten analog konstituierten Verbindungen, wie diese.[1]

Stickstoff.

Stickstoff bildet ein Anion der Stickstoffwasserstoffsäure $\overset{-}{N_3}$ und eine Reihe von zusammengesetzten Anionen, z. B. Nitration $\overset{-}{NO_3}$ und Nitrition $\overset{-}{NO_2}$. Außerdem ist es in Form von wasserstoffhaltigen Kationen, wie Ammonium- NH_4^+, Hydrazin- $N_2H_5^+$ und Hydroxylaminion NH_3OH^+ beständig.

Unter bestimmten Bedingungen soll sich Stickstoff elektrolytisch zu NH_3 reduzieren bezw. zu HNO_3 oxydieren lassen.[2]

Ammoniak bezw. Ammoniumsalze werden anodisch hauptsächlich zu Stickstoff oxydiert und nur unbedeutend zu Nitrit und Nitrat.[3] Bei Gegenwart von Chlorion kann unter Umständen anodisch Chlorstickstoff entstehen.

Hydrazin und Stickstoffwasserstoffsäure werden anodisch quantitativ zu Stickstoff oxydiert, während Hydroxylamin auch Stickstoffsauerstoffderivate liefern. Kathodisch wird Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert.[4]

Salpetersäure und Nitrate werden bei der Elektrolyse je nach den Versuchsbedingungen an der Kathode verschieden weit reduziert.[5]

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht an Quecksilber oder amalgamierten Kathoden quantitativ Hydroxylamin, an Bleikathoden bis 40 %, an blankem Kupfer bis 15 %, an mit Kupferschwamm bedeckten nur 1 %; an solchen wird fast das ganze Nitrat zu Ammoniak reduziert.[6] Auch in alkalischer Lösung lassen sich Nitrate zu Nitriten reduzieren, insbesondere an Kupferkathoden. Das entstandene Nitrit wird aber leicht weiter reduziert.[7]

Als kathodische Reaktionsprodukte bei der Elektrolyse von Nitritlösungen wurde untersalpetrige Säure, Ammoniak und Hydroxylamin gefunden. Anodisch entsteht Salpetersäure.[8]

Die Versuche, durch Elektrolyse von Ammoniumsalzlösungen die Verbindung NH_4 zu gewinnen, scheiterten. Bei -70^0 bis 95^0 entstand durch Zersetzung der Lösungen der Ammoniumhalogenide in flüssigem Ammoniak kathodisch nur Wasserstoff.[9]

Phosphor, Arsen.

Phosphor und Arsen sind speziell in Gestalt der sauerstoffhaltigen Ionen der verschiedenen Phosphor- und Arsensäuren elektrolytisch von Bedeutung. Die Anionen der Orthophosphorsäure $\overset{---}{PO_4}$ und der Arsensäure $\overset{---}{AsO_4}$ sind am stabilsten.

Arsen ist außer in sauerstoffhaltigen Anionen, die sich bei der Elektrolyse denen des Phosphors ähnlich verhalten[10], auch noch in schwefelhaltigen Jonen beständig.

---

[1] SCHUCHT, Chem. News **47.** 209. 1883; Beibl. **7.** 546. 1883; Ztschr. f. analyt. Chem. **22.** 485. 1883. E. ERNYEI, Ztschr. f. anorg. Chem. **25.** 313. 1900. — [2] H. DAVY, GILB. Ann. **28.** 1. 162. 1807. E. BAUR, Ztschr. f. anorg. Chem. **29.** 305. 1902. — [3] S. LOSANITSCH u. M. JOVITSCHITSCH, Chem. Ber. **29.** 2436. 1896. E. SZARVASY, Journ. Chem. Soc. **1900.** 603. — [4] E. SZARVASY, l. c. — [5] J. DANIELL, Phil. Trans. **1837.** 144. C. SCHÖNBEIN, POGG. Ann. **47.** 563. 1839. BREWSTER, Arch. gen. **26.** 60. 1866. R. IHLE, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 572. 1896. — [6] J. TAFEL, Ztschr. f. anorg. Chem. **31.** 289. 1902. — [7] E. MÜLLER und J. WEBER, Ztschr. f. Elektr. **9.** 955. W. T. MÜLLER, ibid. **9.** 978. 1903. — [8] W. ZORN, Chem. Ber. **12.** 1509. 1879. B. SULER, Ztschr. f. Elektrochem. **7.** 831. 847. 1901. — [9] H. MOISSAN, C. R. **133.** 713. 1901. O. RUFF, Ber. **34.** 2604. 1901. — [10] TICHANOWITSCH u. LAPSCHIN, Bull. St. Petersbourg **4.** 80. 1811. J. DANIELL u. W. MILLER, l. c. SCHUCHT, Ztschr. f. analyt. Chem. **22.** 485. 1885.

Arseniate und Phosphate scheinen kathodisch nicht reduziert zu werden. An der Anode ist es bisher nicht gelungen, eine Überphosphorsäure zu erhalten.[1]

Silicium.

Bei der Elektrolyse der löslichen Silikate entsteht an der Anode Kieselsäure, die bei Verwendung von Platinelektroden ca. 13 % Wasser enthält. An einer Aluminiumanode erhält man eine, glasige Tonerde enthaltende Substanz.[2]

Erhitztes Glas leitet elektrolytisch. An einer Platinanode entsteht eine Schicht Kieselsäure, an einer Natriumamalgamelektrode löst sich Natriumion, so daß das Glas scheinbar unverändert bleibt.[3]

Aus geschmolzenem Kieselfluorkalium läßt sich durch Elektrolyse an der Kathode amorphes Silicium abscheiden.[4]

Bor.

Borate sollen sich anodisch zu Perboraten oxydieren lassen.[5]

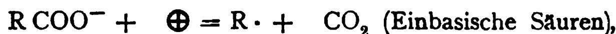
Kohlenstoff.

Ob Kohlenstoff imstande ist, einfache Ionen zu bilden[6], ist zurzeit noch fraglich. Dagegen ist er Bestandteil zahlreicher (organischer) Anionen und Kationen.

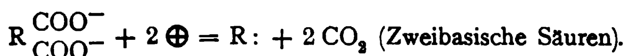
Karbonate werden kathodisch zu Formiaten (event. Formaldehyd) reduziert[7], anodisch zu Perkarbonaten[8] oxydiert.

Die zahlreichen elektrolytischen Oxydationen und Reduktionen organischer Stoffe[9] unterscheiden sich bis auf wenige Ausnahmen nicht von denen, die man auch auf rein chemischem Wege zu erzielen vermag.

Zu den typisch elektrolytischen Oxydationsreaktionen gehört die von KOLBE untersuchte Oxydation der organischen Säuren unter Abspaltung von CO_2-Gruppen



$$\mathrm{R\,COO^-} + \oplus = \mathrm{R}\cdot + \mathrm{CO_2} \text{ (Einbasische Säuren),}$$



$$\mathrm{R}\begin{matrix}\mathrm{COO^-}\\ \mathrm{COO^-}\end{matrix} + 2\oplus = \mathrm{R}: + 2\,\mathrm{CO_2} \text{ (Zweibasische Säuren).}$$

Je nach der Natur des Restes (R) und den Versuchsbedingungen kann das weitere Schicksal des Restes mit freien Bindungen (·) außerordentlich mannigfaltig sein.

Eine Reduktion, die bisher ebenfalls nur auf elektrolytischem Wege gelungen ist, ist die Reduktion der C:O-Gruppe einiger Harnsäurederivate. Diese Reduktion erfolgt nur an Kathoden aus chemisch reinem Blei: die geringste Spur fremder Metalle im Blei oder in der Lösung kann die Stromausbeute fast auf Null herunterdrücken.[10]

---

[1] J. DANIELL und W. MILLER, Phil. Trans. **1844.** 1. W. HITTORF, POGG. Ann. **106.** 567. 1859. H. DAVY, Phil. Trans. **1807.** 36; Ztschr. f. phys. Chem. **6.** 122. 1890. G. WIEDEMANN, Elektrizität II. 521. Anm. 1894. G. v. KNORRE, Ztschr. f. anorg. Chem. **24.** 369. 1900. — [2] H. BECQUEREL, C. R. **53.** 1196. 1861. — [3] E. WARBURG, WIED. Ann. **21.** 622. 1884. — [4] UBLICK, Wien. Ber. **52.** 115. 1865. — [5] Literatur siehe E. CONSTAM und C. BENNETT, Ztschr. f. anorg. Chem. **26.** 451. 1901. — [6] A. COEHN, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 25. 424. H. PHASE, Journ. of phys. Chem. **4.** 38. 1900. J. BILLITZER, Monatsh. f. Chem. **23.** 302. 1901. — [7] A. BACH, C. R. **126.** 479. 1898. A. COEHN, Chem. Ber. **37.** 2836. 1904. — [8] E. CONSTAM u. A. v. HANSEN, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 137. 1896. F. SALZER, ibid. **8.** 893. 1902. — [9] Da die Aufzählung der einzelnen Arbeiten zu weit führen würde, sei an dieser Stelle nur auf die Zusammenstellung in den Monographien von K. ELBS (Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate) W. LÖB (Unsere Kenntnis der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen) F. B. ARENDT (Elektrochemie) verwiesen. — [10] J. TAFEL, Ztschr. f. phys. Chem. **50.** 713. 1905.

Wichtige allgemeine und Nebenerscheinungen bei der Elektrolyse.

Bildung von Legierungen. Form der Metallabscheidungen.

Wenn das Kathodenmaterial mit dem abgeschiedenen Kation eine Legierung bilden kann, so kann dieselbe bei der Elektrolyse entstehen. Bei der Elektrolyse von Gemischen der Lösungen von Elektrolyten mit verschiedenem Kation können sich ebenfalls Legierungen derselben abscheiden. Die Bedingungen, die durch Stromstärke, E.M.K., Konzentration der Elektrolyten und Temperatur gegeben sind, sind vielfach untersucht.[1]

Speziell ist das flüssige Quecksilber als Kathode befähigt, mit vielen Metallen Legierungen zu bilden. Die Amalgame sind bei den einzelnen Metallen besprochen worden.[2]

Wasserstoff wird von Platin, Palladium, Kupfer, Aluminium, Nickel, Eisen, Kobalt an der Kathode absorbiert, vielleicht unter Bildung einer Legierung oder festen Lösung.[3]

Das Studium der genauen Bedingungen, unter denen gemischte Kationen als Legierung oder getrennt sich kathodisch abscheiden, hat zur Entwickelung der quantitativen Analyse durch Elektrolyse beigetragen.[4]

Das Studium der physikalischen Beschaffenheit der elektrolytischen Metallabscheidung ist speziell zur Ausbildung der Technik der Galvanoplastik und der Galvanostegie von großer Wichtigkeit.[5] Schwermetalle werden aus konzentrierten Lösungen gewöhnlich in kristallisiertem oder dichtem Zustand niedergeschlagen, aus verdünnten in Form lockerer dunkler Massen.[6] Okkludierter Wasserstoff bewirkt die Bildung eines brüchigen und leicht abblätternden Metallüberzuges.[7]

Speziell die komplexen Ionen der Schwermetalle mit Cyanion werden in der galvanischen Technik verwendet, da sich aus ihnen das Metall kathodich meist in sehr kohärenter Form ausscheidet.

Nebelbildung, Zerstäubung, Auflockerung.

Speziell bei der Elektrolyse geschmolzener Elektrolyte verteilt sich das abgeschiedene Metall in der Schmelze um die Kathode in Form eines dunkeln Nebels.[8]

Die Zerstäubung des Kathodenmaterials in verdünnten Mineralsäuren und Alkalilaugen führt zu fein verteilten Metallsuspensionen. In Säuren zerstäuben Platin, Blei, Roses Metall, Wismut; in Alkalien, Blei, Quecksilber, Zinn, Thallium, Wismut, Roses Metall; Bedingung sind hohe Stromdichten. Bei veränderten Versuchsbedingungen kann bloß eine Auflockerung der Kathode eintreten.[9]

Über anodische Zerstäubung siehe Kupfer und Gold.

---

[1] Vgl. die bibliographische Zusammenstellung von M. Sack, Ztschr. f. anorg. Chem. **35.** 249. 1903. — [2] Vgl. M. Sack, l. c. A. Coehn u. W. Kettembeil, ibid. **38.** 213. 1903. — [3] Vgl. Anm. 1—4. p. 918. — [4] S. z. B. die Lehrbücher von A. Classen bezw. von E. Smith. — [5] u. a.: G. Langbein, Handbuch der elektrolytischen Metallniederschläge. (5. Aufl.) Leipzig 1903. [6] F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** 212. 1885. F. Mylius u. O. Fromm, ibid. **51.** 594. 1894. — [7] F. Winteler, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 338 1898. — [8] A. Helfenstein, Ztschr. f. anorg. Chem. **23.** 255. 1900. R. Lorenz, ibid. **23.** 97; **24.** 222. 1900. G. Auerbach, ibid. **28.** 1. 1901. S. Grünauer, ibid. **39.** 389. 1904. — [9] G. Bredig u. F. Haber, Chem. Ber. **31.** 2741. 1898; siehe dort auch die ältere Literatur. M. Sack, Ztschr. f. anorg. Chem. **34.** 286. 1903.. F. Winteler, l. c. H. S. Carhart, Jahrb. Elektrochem. **1895.** 44. J. Billitzer, Chem. Ber. **35.** 1929. 1902.

Passivität der Metalle und periodische Erscheinungen.

Einige Metalle, speziell des Chrom und Eisen, haben die Eigenschaft als Anode bei der Elektrolyse aus dem aktiven Zustand in einen passiven überzugehen, d. h. das Metall, welches leicht angreifbar ist, verändert seine Eigenschaften so, daß es edler erscheint. Die Ursache dieser Erscheinung ist nicht immer angebbar und wahrscheinlich von Fall zu Fall verschieden. Durch freiwillige Wiederherstellung des aktiven Zustands können sich periodische Vorgänge ausbilden. Es sei hier hauptsächlich auf die reichhaltige Literatur verwiesen.[1]

Bewegungserscheinungen in den Elektroden.

Die Bewegungserscheinungen von Quecksilberoberflächen bei Stromdurchgang sind schon p. 922 behandelt worden.

Kathoden aus festen Metallen zeigen häufig Krümmungserscheinungen, die auf der Bildung von einseitigen Gasbeladungen und dadurch bedingter Volumveränderung zu beruhen scheinen. Bei Palladium, Gold, Platin, Silber, Kupfer, Blei, Messing und Zinn sind dieselben beobachtet worden. Ferner zeigen die kathodisch in Gestalt von Dendriten ausgeschiedenen Metalle bei Stromunterbrechung bezw. Stromschluß mancherlei Bewegungen.[2]

Eine versilberte Thermometerkugel, welche als Kathode in einer Kupfersulfatlösung eingeweicht ist, wird durch die Abscheidung des Metalls zusammengedrückt, so daß das Quecksilber im Thermometer steigt. Man nennt diese Erscheinung Elektrostriktion.[3]

Leuchten der Elektroden.

Über das Leuchten von Aluminium- und Magnesiumanoden sei auf die Literatur verwiesen.[4]

---

[1] Ältere Literatur über Passivität und periodische Erscheinungen siehe G. WIEDEMANN, Elektrizität **2.** 812. 1896; ferner C. LIEBENOW und L. STRASSER, Ztschr. f. Elektrochem. **3.** 353. 1897. R. IHLE, Ztschr. f. phys. Chem. **19.** 544. 1896. W. HITTORF, ibid. **25.** 729. 1898; **30.** 481. 1899; **34.** 385. 1900; WIED. Ann. **65.** 320. 1898. W. OSTWALD, Ztschr. f. phys. Chem. **35.** 33. 204. 1900. M. LE BLANC, Ztschr. f. Elektrochem. **6.** 472. 1900. F. J. MICHELI, Arch. Sc. phys. et nat. (4) **10.** 122. 1900. R. LUTHER, Ztschr. f. phys. Chem. **36.** 368. 1901. H. L. HEATHCOTE, ibid. **37.** 368. 1901. A. FINKELSTEIN, ibid. **39.** 91. 1902. C. FREDENHAGEN, ibid. **43.** 1. 1903. W. J. MÜLLER, ibid. **48.** 577. 1904. R. LUTHER u. F. J. BRISLEE, ibid. **45.** 216. 1903. E. BRAUER, ibid. **38.** 441. 1902. M. MUGDAN, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 442. 1903. K. KOELICHEN, ibid. **7.** 629. 1901. O. SACKUR, ibid. **10.** 841. 1903. W. MUTHMANN u. F. FRAUENBERGER, Ber. Bayr. Akad. d. Wiss. **1904.** 201. Über die Verwendung der Passivität von Aluminium, Magnesium und Chrom zur Umformung von Wzchselstrom in Gleichstrom siehe L. GRAETZ, Ztschr. f. Elektrochem. **4.** 67. 1898. CH. POLLAK, C. R. **124.** 1443. 1897; **132.** 1405; **133.** 94. 1901. A. CAMPETTI, Atti Torin. **36.** 251. 1901. L. MORGAN und W. DUFF, Journ. Amer. Chem. Soc. **22.** 331. 1900. Literaturangaben siehe ferner F. FISCHER, Ztschr. f. phys. Chem. **48.** 117. 1904. — [2] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **136.** 483. 1869. E. BEETZ, Sitzungsber. d. bayr. Akad. d. Wiss. **1878.** 157; WIED. Ann. **5.** 17. 1878. F. KOHLRAUSCH, ibid. **26.** 212. 1885; **63.** 423. 1897. M. GOUY, C. R. **96.** 1497. 1883. L. ARONS, WIED. Ann. **41.** 473. 1890. A. VOLTA, Beibl. **8.** 133. 1883. F. WINTELER, l. c. — [3] A. MILLS, Proc. Roy. Soc. **26.** 504. 1877. E. BOUTY, C. R. **88.** 714. 1879; **92.** 868. 1881. BASSO, Mem. di Torino **1880**; siehe auch: G. WIEDEMANN, Elektrizität II. 483. 1894. — [4] F. EICHBERG und L. KALLIR, Wien. Sitzber. **108.** II. 212. 1899. F. BRAUN, WIED. Ann. **65.** 361. 1898. R. TOMMASINA, C. R. **129.** 957. 1899. W. MITKEWITSCH, Beibl. Ann. Phys. **1901.** 717. E. KUTEINIKOW, ibid. **1901.** 717; siehe ferner W. v. BOLTON, Ztschr. f. Elektrochem. **9.** 717. 913. 1903. B. G. COBB, Chem. News **90.** 26. 1904.

Elektrolyse im magnetischen Felde.

Bei Abscheidung von Eisen, Kobalt und Nickel in einem starken magnetischen Felde zerreißt der Metallniederschlag nach einiger Zeit in der Richtung der Kraftlinien.[1]

Elektrolyse mit Wechselstrom.

Bei sehr großer Wechselzahl und geringer Stromdichte tritt keine sichtbare Elektrolyse ein. Bei größerer Stromdichte bezw. langsameren Wechseln treten an beiden Elektroden Reaktionen ein, deren Betrag außerordentlich stark von den Versuchsbedingungen abhängt.[2]

---

[1] O. URBASCH, Ztschr. f. Elektrochnm. **7.** 527. 1900. CH. MAURAIN, C. R. **131.** 410. 880. 1900. — [2] Es sei hier nur auf die sehr vollständige Bibliographie hingewiesen in A. BROCHET u. J. PETIT, Ztschr. f. Elektrochem. **10.** 909. 1904; ferner M. LE BLANC, ibid. **11.** 8. 1905. R. RUER, ibid. **11.** 10. 1905.

Elektrische Endosmose und Strömungsströme.

Von L. GRAETZ.

(Die Literatur ist bis Ende 1904 berücksichtigt.)

A. Elektrische Endosmose.

1. Neben der elektrolytischen Dissoziation und Fortführung der Ionen findet in einer von einem elektrischen Strome durchflossenen Flüssigkeit in gewissen Fällen, nämlich wenn die Flüssigkeit sich in engen Röhren oder Poren befindet, noch eine Fortführung der ganzen Flüssigkeit und auch etwaiger in ihr suspendierter Teile in der Richtung des Stromes oder dieser Richtung entgegen statt.

Am einfachsten ist diese Tatsache zu beobachten, wenn man in ein U-Rohr Wasser bringt und in die Biegung des U-Rohres Watte füllt. Sobald man durch Elektroden den Strom in die beiden Schenkel einleitet, findet außer der Wasserzersetzung noch eine Bewegung des Wassers, und zwar in der Richtung des Stromes statt, d. h. an der positiven Elektrode sinkt das Wasser, an der negativen hebt es sich.

Diese Erscheinung wird als elektrische Endosmose oder elektrische Überführung bezeichnet, weil sie sich zuerst bei Diaphragmen zeigte, bei denen auch die gewöhnliche Endosmose leicht stattfindet. Die Tatsache wurde von REUSS 1807 entdeckt, von PORRET 1816 bestätigt[1], aber erst von G. WIEDEMANN 1852 genauer untersucht[2], nachdem gelegentlich die Frage von DANIELL, BECQUEREL und ARMSTRONG berührt wurde.[3]

2. G. WIEDEMANN fand zunächst qualitativ, daß sich diese Fortführung der Flüssigkeit in der Richtung des Stromes zeigte bei Platten aus Ton, Gips und bei Blasen, und zwar waren die angewendeten Flüssigkeiten: Wasser, Kupfervitriol, Zinkvitriol, Lösungen von schwefelsaurem Kali und Natron, welche die Erscheinung schwächer zeigten als Wasser, ferner verdünnter Alkohol und auch absoluter Alkohol, welche sie stärker zeigten als Wasser. Verdünnte Schwefelsäure gab die Erscheinung nicht.

Die messenden, quantitativen Versuche wurden mit einem Apparat ausgeführt, der aus einem weiten Glasgefäß bestand, in dessen Innern eine zylindrische Tonzelle stand. Um die Tonzelle herum befand sich außen die eine (zylindrische) Elektrode, in ihr stand die zweite zylindrische Elektrode.

An die Tonzelle war oben eine kleine tubulierte Glasglocke angekittet, durch deren Öffnung ein senkrechtes Rohr mit einem horizontalen Ansatzrohre ging.

[1] F. F. REUSS, Mém. de la société des naturalistes à Moscou 2. 327. 1809. R. PORRET, GILB. Ann. 66. 272. 1816. — [2] G. WIEDEMANN, POGG. Ann. 87. 321. 1852. — [3] Siehe die Zitate bei G. WIEDEMANN, l. c.

Bei Stromdurchgang stieg die Flüssigkeit in dem senkrechten Rohre in die Höhe, floß durch das Ansatzrohr seitlich aus und wurde in einem gewogenen Gefäß aufgefangen und gewogen. Es ergab sich als erstes Gesetz:

I. Die Menge der in gleichen Zeiten durch den galvanischen Strom in den Tonzylinder hineingeführten Flüssigkeit ist der Intensität des Stromes direkt proportional.

War die Stromstärke (in willkürlichem Maße) i, die in je $^1/_4$ Stunde ausgeflossenen Mengen der Flüssigkeit m, so ergab sich m/i für jede Flüssigkeit und jeden Tonzylinder konstant.

1. Destilliertes Wasser.

i	m	$\frac{m}{i}$
144	17,77 g	1,23
60	7,46	1,24
29	3,38	1,17
	Mittel aus 7 Versuchen	1,23

2. Kupfervitriollösung [20 g ($SO_4Cu + 5\,H_2O$) auf 100 g Lösung].

i	m	$\frac{m}{i}$
148	3,30 g	2,23
64,5	1,36	2,11
	Mittel aus 4 Versuchen	2,16

3. Kupfervitriollösung [7,27 g ($SO_4Cu + 5\,H_2O$) auf 100 g Lösung].

i	m	$\frac{m}{i}$
817	4,145 g	5,07
660	3,245	4,92
432	2,190	4,96
	Mittel aus 5 Versuchen	5,01

Die zweite Frage war die, wie die Größe m/i abhängt von der Oberfläche des benutzten Tonzylinders. Es wurden dazu größere und immer größere Teile der Oberfläche der Tonzelle durch Wachs undurchdringlich gemacht, und es zeigte sich

II. Die von demselben galvanischen Strome in der Zeiteinheit durch den Tonzylinder geführte Flüssigkeitsmenge ist unabhängig von der Größe der Oberfläche derselben.

Es ergab sich nämlich

1. bei Wasser

	$\frac{m}{i}$
Bei ganzer Oberfläche des Tonzylinders . . .	1,23
„ $^3/_4$ „ „ „ . . .	1,22
„ $^3/_8$ „ „ „ . . .	1,24
„ $^3/_{16}$ „ „ „ . . .	1,10
„ $^1/_{16}$ „ „ „ . . .	1,11

2. bei einer $CuSO_4$-Lösung

	$\frac{m}{i}$
Bei ganzer Oberfläche des Tonzylinders . . .	2,30
„ $^2/_3$ „ „ „ . . .	2,31
„ $^1/_3$ „ „ „ . . .	2,35
„ $^1/_6$ „ „ „ . . .	2,28
„ $^1/_{12}$ „ „ „ . . .	2,31

In ähnlicher Weise ergab sich

III. Der Quotient m/i ist unabhängig von der Dicke der Tonplatte.

Es wurde z. B. eine Platte durch Abschaben in der Dicke verringert und es ergab sich bei der

Dicke =	4,3 mm	3,9 mm	2,8 mm
$\frac{m}{i}$ =	1,87 „	1,92 „	1,91 „

Um verschiedene Flüssigkeiten zu studieren und miteinander vergleichen zu können, mußte der Einfluß der bei verschiedenen Flüssigkeiten verschiedenen Reibung, welche für sich schon eine Verschiedenheit der ausfließenden Mengen bedingt, eliminiert werden.

Zu dem Zwecke wurde nicht die Menge der ausfließenden Flüssigkeit beobachtet, sondern es wurde der hydrostatische Druck gemessen, welcher notwendig war, um die Flüssigkeit gerade am Ausfließen zu hindern. Es wurde daher an das Ansatzrohr des früheren Apparats ein Manometer angesetzt. Das Quecksilber in diesem steigt so lange in dem entfernten Schenkel in die Höhe, bis sein Druck gerade so viel Flüssigkeit zurücktreibt, als der Strom heraustreibt. Die Größe des hydrostatischen Druckes gibt direkt ein Maß für den osmotischen Druck des Stromes.

Es zeigte sich auch hier zunächst, daß die Drucke den Stromstärken proportional sind.

Bei drei verschiedenen $CuSO_4$-Lösungen ergaben sich folgende Druckhöhen h bei den angewendeten Stromstärken i.

1. 19 g ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) in 100 g Lösung.

i	h	$\frac{h}{i}$
128	176,5 mm	1,38
73	100,5	1,38
45	61,0	1,36
14,3	19,5	1,36
	Mittel aus 9 Versuchen	1,37

2. 9,3 g ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) in 100 g Lösung.

i	h	$\frac{h}{i}$
67	132,0 mm	1,97
39	78,0	2,00
15,5	30,0	1,94
	Mittel aus 5 Versuchen	1,98

3. 3,4 g ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) in 100 g Lösung.

i	h	$\frac{h}{i}$
44	161 mm	3,66
28	112	4,00
20	77,0	3,85
	Mittel aus 5 Versuchen	3,80

Durch Veränderung der Oberfläche und der Dicke der Tonzellen ergab sich:

Die Druckhöhen, bis zu welchen die Flüssigkeiten unter dem Einfluß desselben galvanischen Stromes ansteigen, sind unter sonst

gleichen Verhältnissen der freien Oberfläche des Tonzylinders umgekehrt und der Dicke des Tonzylinders direkt proportional.

Aus einer Anzahl von Versuchen mit Kupfervitriollösungen verschiedenen Gehalts, deren spezifischer Widerstand gemessen wurde, ergab sich, daß die Druckhöhen den spezifischen Widerständen direkt proportional sind.

In der folgenden Tabelle gibt σ ein Maß für den spezifischen Widerstand von $CuSO_4$-Lösungen, deren Gehalt an kristallisiertem $CuSO_4 + 5\,aq$ unter $^0/_0$ steht. Die übrigen Bezeichnungen sind dieselben, wie oben.

$^0/_0$	σ	$\frac{h}{i}$	$\frac{k}{i\sigma}$
16,25	18,0	1,35	7,50
9,22	27,0	1,98	7,38
6,6	32,5	2,44	7,50
4,4	55,5	3,79	6,83
1,8	100,0	6,86	6,80
		Mittel	7,19

Das Resultat aller dieser Versuche ist also:

Die Kraft, mit welcher ein galvanischer Strom eine in seinen Kreis eingeschaltete Flüssigkeit durch eine Wand mit gegebener Öffnung von der positiven zur negativen Elektrode hinüberführt, wird durch eine Druckhöhe h gemessen, die der Intensität des Stromes i, dem spezifischen Leitungswiderstand der Flüssigkeit σ, der Dicke der Wand d direkt und der Öffnung der Wand O umgekehrt proportional ist:

$$h = c\,\frac{i\,\sigma\,d}{O} \quad .$$

Da $i\,\sigma\,d/O$ gleich der Potentialdifferenz e des elektrischen Stromes zu beiden Seiten der Öffnung O von der Dicke d ist, so folgt

$$h = c\,e \quad .$$

Die Druckhöhe ist der Spannungsdifferenz zu beiden Seiten der Tonzelle proportional.

3. Diese Versuche wurden nach derselben Anordnung, aber ausführlicher, von Freund wieder aufgenommen.[1] Da die Konzentration der Lösungen bei längerem Stromdurchgang sich ändert, so wurden sowohl die Konzentrationen wie das spezifische Gewicht derselben, sowie auch die Leitungsfähigkeiten k vor Beginn des Versuchs (u), sowie nach Schluß des Versuchs außerhalb der Tonzelle (a), und innerhalb der Tonzelle (i) gemessen. H bedeutet den Druck in Millimeter Quecksilber. Die Stromstärken J sind in Ampère umgerechnet.

$CuSO_4$-Lösungen.

		Konzentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	u	2,80	119,48	0,29379	77,10	3135,6
	i	2,57	112,35			2948,4
	a	2,93	123,15			3245,0
2	u	5,76	215,44	0,45328	74,67	3249,0
	i	5,23	199,13			3281,1
	a	5,61	211,14			3478,2

[1] C. Freund, Wied. Ann. 7. 53. 1879.

(Fortsetzung.)

		Konzentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
3	*u*	9,05	325,02	0,65311	68,00	3384,0
	i	8,54	309,38			3221,1
	a	9,33	333,31			3470,3
4	*u*	3,01	126,27	0,28437	75,45	3350,2
	i	2,79	119,36			3165,3
	a	3,10	128,85			3418,6
5	*u*	6,06	217,68	0,39243	64,80	3594,5
	i	5,63	204,79			3381,7
	a	6,30	225,06			3716,4
6	*u*	8,55	281,66	0,47358	55,29	3288,5
	i	8,17	269,71			3148,9
	a	8,75	287,00			3350,8
7	*u*	2,83	104,93	0,23656	64,24	2848,5
	i	2,76	103,01			2797,4
	a	2,96	108,29			2940,7
8	*u*	2,82	108,02	0,27419	73,40	2892,3
	i	2,57	101,32			2712,1
	a	2,94	111,50			2985,5

$ZnSO_4$-Lösungen.

		Konzentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	*i*	9,505	276,49	0,46500	48,64	2892,1
	a	10,608	298,37			3121,1
2	*i*	14,543	367,27	0,60334	52,30	3183,6
	a	15,433	377,41			3271,6
3	*i*	19,557	419,90	0,64170	57,64	3771,7
	a	20,310	426,23			3828,5
4	*i*	19,645	420,58	0,62911	58,10	3884,2
	a	20,213	426,02			3934,5
5	*i*	10,739	306,49	0,51540	52,22	3327,5
	a	10,468	301,34			3053,1
6	*i*	5,435	181,35	0,35634	53,38	2716,6
	a	5,814	190,54			2854,3
7	*i*	5,381	181,85	0,37722	54,55	2623,6
	a	6,124	200,70			2902,2
8	*i*	1,727	66,3	0,18970	52,94	1855,8
	a	1,993	76,3			2129,3
9	*i*	13,607	356,92	0,57104	46,83	2927,0
	a	14,786	374,73			3073,1
10	*i*	24,447	447,65	0,64963	59,43	4095,3
	a	25,770	439,62			4021,8
11	*i*	19,164	426,09	0,64813	53,96	3547,2
	a	20,740	438,09			3647,0

3 $Cu(NO_3)_2$-Lösungen.

		Konzentration	$k\,10^8$	J Amp.	H mm	$\frac{kH}{J}$
1	*u*	6,806	67,98	0,12359	31,93	1756,4
2	*u*	1,878	148,59	0,25517	22,45	1307,3
3	*u*	4,060	291,86	0,39698	10,74	789,6
	i	3,372	246,98			668,2
	a	4,367	311,89			843,8
4	*u*	1,878	150,44	0,25330	18,78	1112,8
	i	1,252	102,77			761,9
	a	2,124	166,57			1234,9
5	*u*	0,806	69,96	0,13355	27,02	1415,4
	i	0,597	53,80			1088,5
	a	0,879	75,66			1530,7

4 $Zn(NO_3)_2$-Lösungen.

		Konzentration	$k\,10^9$	J Amp.	H mm	$\frac{Hk}{J}$
1	*i*	0,98	73,60	0,09024	19,14	1561
	a	0,98	76,47			1622
2	*i*	2,02	154,81	0,52158	32,81	974
	a	2,60	193,50			1217
3	*i*	3,62	256,65	0,60947	16,62	700
	a	4,43	303,70			828
4	*i*	2,23	171,54	0,44070	29,74	1158
	a	2,42	178,80			1207
5	*i*	0,84	70,27	0,26922	46,13	1204
	a	0,01	80,80			1384
6	*i*	5,10	309,75	0,41812	8,32	617
	a	5,54	357,30			711

Aus diesen Versuchen ergibt sich

a) Für $CuSO_4$-Lösungen ist $Q = Hk/J$ unabhängig von der Konzentration.

b) Für $ZnSO_4$-Lösungen nimmt Q mit wachsendem Salzgehalt zu.

c) Für $Cu(NO_3)_2$- und $Zn(NO_3)_2$-Lösungen nimmt Q mit wachsendem Salzgehalt rasch ab.

d) Für sehr verdünnte Lösungen fallen die Grenzwerte von Q für SO_4Cu, SO_4Zn, $(NO_3)_2Cu$ zusammen.

Außerdem hängt Q wesentlich von der Temperatur ab.[1]

4. Die Auffassung von G. Wiedemann, daß die elektrische Endosmose eine direkte Wirkung des Stromes sei, wurde jedoch mehrfach bestritten[2], und zwar insbesondere deshalb, weil es weder Wiedemann noch anderen gelungen war, dieselben Erscheinungen ohne Diaphragmen nachzuweisen.

Diese Lücke wurde durch die Versuche von Quincke ausgefüllt.[3] Quincke

[1] E. van der Ven (Arch. Néerl. (2) **6.** 127. 1901; Arch. Mus. Teyler **8.** 93. 1902) macht darauf aufmerksam, daß der Transport nicht durch den Strom allein, sondern auch durch den infolge der Konzentrationsänderungen allmählich wachsenden hydrostatischen Druck geschieht. Durch Berücksichtigung dieses Umstandes findet er bei seinen Versuchen mit Kupfersulfat die Überführung der Stromstärke proportional. — [2] G. Graham, Phil. Mag. **8.** 151. 1854. Breda u. Logemann, Pogg. Ann. **100.** 149. 1857. C. Matteucci, C. R. **51.** 914. 1860. — [3] G. Quincke, Pogg. Ann. **113.** 513. 1861.

arbeitete mit sehr hohen Potentialen, er wendete Leydener Flaschen oder vielpaarige Hydroketten an.

Ein **U**-förmiges Thermometerrohr wird mit Wasser gefüllt, Platindrähte werden eingesenkt und diese mit den Belegungen einer geladenen Leydener Flasche verbunden. Dann sinkt die Flüssigkeit, wie man durch ein Mikroskop erkennt, in dem Schenkel, der mit der positiven Belegung verbunden ist, und steigt in dem anderen.

Etwas größer und bequemer meßbar wurden die Ausschläge dadurch gemacht, daß die Kapillare horizontal, aber etwas nach oben geneigt, aufgestellt wurde und mit einem Gefäß mit konstantem Niveau in Verbindung war. Die Veränderung im Stande des Endmeniskus wurde durch ein Mikroskop gemessen. Die Stärke des angewendeten Entladungsstromes der Leydener Batterie wurde durch die Zahl der Funken q einer Maßflasche gemessen. Es bedeutet im folgenden Δh die Steighöhe des Meniskus in Millimetern, r den Radius der Röhre, L ihre Länge. Die Steighöhen wurden gemessen, indem einmal der positive Strom, dann der negative Strom in der Richtung zum Endmeniskus hinfloß. Im letzteren Falle trat statt des Steigens ein Sinken ein oder umgekehrt. Wasser bewegte sich stets in der Richtung des Stromes.

5. Die Abhängigkeit des Δh von q gibt folgende Beobachtungsreihe

q	Δh	q	Δh
60	2,091	20	0,635
40	1,456	10	0,323
30	1,008	5	0,166

Bei derselben Batterie ist also die Steighöhe proportional der angehäuften Elektrizitätsmenge, und dasselbe gilt auch, wenn dieselbe Elektrizitätsmenge auf einer verschiedenen Zahl von Flaschen angehäuft, ihre Dichtigkeit also verschieden ist.

6. Um zu untersuchen, wie Δh abhängt von der Länge der durchströmten Flüssigkeitssäule, wurden drei Elektroden 1, 2, 3 in die Kapillare eingeführt und der Strom einmal zwischen 1 und 2 (Steighöhe $\Delta h_{1,2}$), dann zwischen 2 und 3 ($\Delta h_{2,3}$) und zwischen 1 und 3 ($\Delta h_{1,3}$) gesendet. Es ergab sich, wenn Δh in Skalenteilen eines Okularmikrometers (1 sc = 1/22,9 mm) ausgedrückt wird:

q	$\Delta h_{1,2}$	$\Delta h_{2,3}$	$\Delta h_{1,3}$	$\Delta h_{1,2} + \Delta h_{2,3}$
60	24,88	44,06	73,67	68,88
− 60	− 28,23	− 31,72	− 60,58	− 59,95
40	13,00	27,70	44,74	40,70
− 40	− 17,98	− 24,57	− 40,80	− 42,55
20	6,08	8,6	13,47	15,68
− 20	− 10,5	− 11,27	− 20,09	− 21,77

Die Steighöhe ist also proportional der Länge der von der Elektrizität durchflossenen Flüssigkeitsstrecke.

7. Um die Abhängigkeit des Δh von dem Radius des Rohres zu finden, wurde ein Rohr aus zwei Teilen zusammengesetzt, einem weiteren 1, 2 vom Durchmesser 0,8908 mm und einem engeren 2, 3 vom Radius 0,5492 mm. Der Strom wurde bald durch 1, 2, bald durch 2, 3 gesendet. Es ergab sich

q	$\Delta h_{1,2}$	$\Delta h_{2,3}$
10	3,50	50,52
−10	− 2,95	− 48,90
5	1,92	30,18
− 5	− 1,43	− 25,15

Die Steighöhen sind also viel größer, wenn die Elektrizitätsmenge durch Flüssigkeitssäulen von kleinerem Querschnitte fließt. Die Querschnitte verhalten sich wie 1:2,765, die Steighöhen wie 16,17:1.

8. Es wurde dann die Oberfläche des weiteren Rohres dadurch vergrößert, daß ein Stäbchen vom Durchmesser 0,7272 in dasselbe eingeschoben wurde, so daß dieser Teil (1, 2) einen ringförmigen Querschnitt hatte, der nur 0,865 von dem des engeren Rohres war. Die Steighöhen sind hier in der Einheit 1/8,78 mm angegeben:

q	$\varDelta h_{1,2}$	$\varDelta h_{2,3}$
20	48,62	1,72
− 20	− 50,60	− 1,92
10	21,84	0,64
− 10	− 23,32	− 0,80

Mit der Größe der Röhrenoberfläche nimmt also die Steighöhe bedeutend zu.

9. Für reinen Alkohol erhält QUINCKE dieselben Resultate, auch in bezug auf den Sinn der Bewegung.

Zusatz von Salzen und Säuren zu reinem Wasser vermindert die Steighöhe bedeutend.

10. Durch Anwendung einer Batterie von 80 GROVEschen Elementen und Messung der Stromstärke wurden die von WIEDEMANN gefundenen Gesetzmäßigkeiten bestätigt, daß die Steighöhe proportional der Stromintensität ist und bei verschiedener Länge der Flüssigkeitssäule proportional der angewendeten elektromotorischen Kraft ist.

Ferner zeigte sich, daß die Steighöhe, bei gleicher elektromotorischer Kraft, dem Quadrate des Röhrenradius umgekehrt proportional ist.[1]

Bezeichnet $\varDelta h$ wieder die Steighöhe, φ die Neigung des Steigrohres gegen den Horizont, n die Anzahl der GROVEschen Elemente, r den Röhrenradius, so ist

$$b = \frac{1}{22,9} \frac{r^2}{n} \varDelta h \sin \varphi$$

die vertikale Höhe, um welche 1 Grove das Wasser in einem Rohre von $r = 1$ mm hebt. Es ergab sich in dem zweiteiligen Rohre (3) (R ist der Radius des Steigrohres):

$2r$	$2R$	n	$\varDelta h$	b
0,376 mm	0,376	81	20,15 sec	0,00006066 mm
0,376 „	0,376	78	19,508 „	0,00005947 „
0,376 „	0,376	4	18,075 „	0,00005546 „
0,897 „	0,897	4	7,335 „	0,00006398 „
0,897 „	0,897	4	5,850 „	0,00006011 „
0,897 „	0,897	80	5,875 „	0,00005969 „
1,775 „	0,376	78	0,940 „	0,00006443 „
1,888 „	1,888	78	2,385 „	0,00005486 „
1,990 „	1,888	78	2,310 „	0,00005961 „
			Mittel	0,00005974 mm

Bei ringförmigen Röhren ist die Steighöhe viel größer und nimmt, bei demselben Querschnitt, mit der Größe der inneren Röhrenoberfläche zu.

11. Um den Einfluß der Substanz des Rohres zu untersuchen, wurde es innen mit einer dünnen Schellackschicht oder mit einer Silberschicht überzogen.

[1] G. QUINCKE, l. c., p. 541. Das Wort „umgekehrt" ist im Original durch einen Druckfehler ausgefallen.

Die Überführungszahl b ergab sich für solche Schellackröhren größer als für Glas, nämlich

$$b = 0{,}00008285$$
$$7561$$
$$\text{Mittel } 0{,}00007925$$

In einer innen versilberten Röhre ergab sich im Mittel

$$b = 0{,}000040$$

also kleiner als bei Glas.

12. Für Alkohol (zwei Sorten reinen Alkohols) ergab sich in Glas

Alkohol Nr. 2 $b = 0{,}00002773$

Alkohol Nr. 1 $b = 0{,}00003415$.

13. Auch bei dünnen Spalten zwischen zwei Glasplatten, sowie bei Sprüngen in Gläsern ließ sich diese Endosmose nachweisen.

14. Ein sehr wichtiges Resultat war ferner das, daß QUINCKE Flüssigkeiten fand, welche in entgegengesetzter Richtung fortgeführt wurden, als der Strom fließt.

Eine bestimmte Sorte Alkohol (Nr. 3), wahrscheinlich etwas organisch verunreinigt, zeigte negative Fortführung durch den konstanten Strom einer Batterie oder auch bei Flaschenströmen. Es war z. B. in drei Versuchen

q	Δh	Δh	Δh
5	− 6,03	− 6,28	− 6,23
− 5	5,87	6,03	6,13
10	− 10,60	− 10,93	− 11,67
− 10	10,53	11,27	12,37
20	− 21,54	− 21,53	− 20,65
− 20	21,09	22,57	23,37
30	− 33,23	− 33,33	—
− 30	33,08	32,58	—
40	− 44,14	—	—
− 40	42,50	—	—

Dabei zeigten sich alle ermittelten Gesetze hier ebenso gültig wie bei Flüssigkeiten, die in der Richtung der positiven Elektrizitätsströmung fortgeführt werden.

15. Terpentinöl in einer Glasröhre zeigt positive Fortführung, dagegen in einer mit Schwefel bekleideten Röhre negative (bei Flaschenströmen).

Schwefelkohlenstoff zeigte in den meisten Glasröhren positive, in einer bestimmten negative Fortführung.

Auch in dem WIEDEMANNschen Apparat mit Tonzellen zeigte Terpentinöl bei Flaschenströmung negative Überführung.

B. Fortführung suspendierter Teilchen durch den Strom.

16. Mit der Fortführung der Flüssigkeiten durch den Strom hängt eine andere Klasse von Erscheinungen zusammen, nämlich die Bewegung suspendierter Teilchen in der Flüssigkeit infolge des Stromdurchganges. Derartige Beobachtungen wurden schon von REUSS (l. c.), FARADAY[1], ARMSTRONG[2], HEIDENHAIN und JÜRGENSEN[3], DU BOIS-REYMOND[4] gemacht. QUINCKE (l. c.) untersuchte die Tat-

[1] M. FARADAY, Exp. Res. Nr. 1562 ff. 1838. — [2] ARMSTRONG, POGG. Ann. 10. 354. 1843. — [3] E. HEIDENHAIN u. JÜRGENSEN, Archiv für Anatomie und Physiologie von REICHERT und DU BOIS-REYMOND 1860, p. 573. — [4] E. DU BOIS-REYMOND, Berl. Ber. 1860. 895.

sachen und die Bedingungen, unter denen sie auftreten, genauer. In das Überführungsrohr der früheren Versuche von 100 mm Länge und 0,4 mm Durchmesser brachte er destilliertes Wasser und einige Stärkekörnchen, die darin suspendiert waren. Die Bewegung der Stärkekörnchen wurde durch ein Mikroskop beobachtet. Bei Durchleitung des Stromes von einer Elektrisiermaschine, einer Leydener Flasche, einem Induktionsapparat oder einer konstanten Batterie, sieht man nun, wenn die Intensität schwach ist, die Teilchen an der Röhrenwand sich im Sinne des positiven Stromes, die in der Mitte der Röhre sich im Sinne des negativen Stromes bewegen. Bei stärkerem Strome behalten die mittleren Teilchen ihre Richtung bei, während die an der Wand nun auch in der Richtung des negativen Stromes sich bewegen.

Ebenso wie Stärke wandern eine Reihe anderer Stoffe, in fein verteiltem Zustand, in der Richtung des negativen Stromes, wenn sie im Wasser suspendiert sind, nämlich:

Platin, Gold, Kupfer, Eisen, Graphit, Quarz, Feldspat, Braunstein, Asbest, Schmirgel, gebrannter Ton, Porzellanerde, Sauerstoff, Wasserstoff, atmosphärische Luft, Schwefel, Schellack, Seide, Baumwolle, Stärke, Lykopodium, Carmin, Papier, Federkiel, Elfenbein, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Elayl.

In Terpentinöl gehen die meisten Substanzen umgekehrt wie in Wasser, nämlich in Richtung des positiven Stromes. Nur Schwefel bewegt sich auch hier in Richtung des negativen Stromes.

Es wurden dann durch ein Glasmikrometer und einen Chronometer die Geschwindigkeit von Lykopodiumteilchen in Wasser bei verschiedener Stromintensität bestimmt. Die Geschwindigkeiten sind umgekehrt proportional den in der folgenden Tabelle angegebenen Zeiten T, in welchen fünf Skalenteile des Mikrometers durchlaufen wurden. J ist die Stromintensität.

Nr.	T	J	$\frac{JT}{100}$
1	53,32 sec	40,43	21,56
2	23,52 „	99,77	23,47
3	20,54 „	115,72	23,77
4	8,21 „	298,10	24,46

Da die Zahlen in den letzten Kolumnen nahezu konstant sind, so folgt, daß die Geschwindigkeit der Teilchen proportional der Stromintensität ist, unabhängig von ihrer Entfernung von den Elektroden und unabhängig von der angewendeten elektromotorischen Kraft.

Es wurde ferner der Strom einer Leydener Batterie hindurchgesendet und der Weg w der Teilchen beobachtet, wenn eine bestimmte Elektrizitätsmenge q hindurchging und zwar, wenn einmal die ganze Flüssigkeitssäule 460 mm (w_1), das andere Mal 230 mm (w_2) lang war. Es ergab sich

q	w_1	w_2	q	w_1	w_2
30	− 12,15	− 12,00	15	− 5,40	− 6,03
− 30	12,60	13,35	− 15	5,60	6,17
25	− 9,85	− 10,00	10	− 3,75	− 3,76
− 25	9,50	9,55	− 10	3,90	3,90
20	− 7,53	− 7,46	5	− 2,02	− 2,20
− 20	8,05	8,02	− 5	2,40	2,40

Daraus folgt, daß die von den Teilchen zurückgelegten Wege proportional der Menge Elektrizität sind, die durch die Flüssigkeitssäule strömt, unabhängig von der Länge und von der Oberfläche der Batterie.

Holtz[1] beobachtete später, daß in allen Fällen, wo eine solche Bewegung existierte, auch gleichzeitig ein Festkleben der betreffenden Stoffe an einem der Pole stattfand. Lykopodium hängt sich, in Schwefeläther suspendiert, an den negativen Pol, Schwefel, Zinnober, Schwefelantimon an den positiven Pol.[2] Zwischen zwei Spitzen als Elektroden einer Elektrisiermaschine ordnen sich Pulver von Braunstein, Schmirgel, Eisenoxyd in feinen Kurven an.[3]

Perrin[4] bringt in ein Glasrohr mittels Glaswolle einen porösen Stopfen aus Pulvern verschiedener Substanzen und untersucht, in welcher Richtung sich verschiedene Flüssigkeiten bewegen. Nach der Stärke der Bewegung lassen sich unterscheiden: 1. ionisierende Flüssigkeiten: Wasser, Nitrobenzol, Äthyl-, Methyl-, Amylalkohol, Aceton, Äthylacetat; 2. nicht ionisierende Flüssigkeiten: Benzol, Terpentin, Äther. Von den Pulvern werden in Wasser Schwefelzink schwach +, Nickeloxyd schwach — geladen, Kupferoxyd, Zinkkarbonat bleiben neutral. In Säuren sind alle Pulver +, in alkalischen Flüssigkeiten also — geladen. Die Reaktion ist sehr empfindlich.

C. Strömungsströme.

17. Die Umkehrung der Erscheinungen der elektrischen Endosmose sind die Strömungsströme. Sowie eine Potentialdifferenz, die einen Strom durch eine in einer porösen Wand befindliche Flüssigkeit treibt, diese verschiebt, so erzeugt umgekehrt die Verschiebung einer solchen Flüssigkeit in einem porösen Körper eine Potentialdifferenz.

Diese Erscheinung wurde von Quincke entdeckt.[5]

Wenn reines Wasser durch einen porösen Körper strömt, so entsteht ein elektrischer Strom.

Zwischen zwei eben abgeschliffenen Glasröhren wurde eine Platte aus gebranntem Ton mit Siegellack befestigt. In den Röhren befanden sich Platinplatten, an welche Platindrähte angelötet waren, die durch die Röhren hindurch zu einem Galvanometer gingen. Wurde der Apparat mit luftfreiem Wasser gefüllt und das Wasser durch Saugen oder Drücken nach einer Richtung bewegt, so zeigte das Galvanometer einen Strom an, der in der Richtung des Wasserstromes in der Flüssigkeit verlief. Mit dem Aufhören der Flüssigkeitsströmung hörte auch der elektrische Strom auf.

Außer der Tonplatte wurden als Diaphragmen angewendet

Seide	Kienenholz	Talk
Leinwand	Lindenholz	Graphit
Elfenbein	Eichenholz	Bunsensche Kohle
Glas	Schwefel	Eisen
Sand	Gebrannter Ton	Platin

Die festen Körper wurden in Pulverform angewandt. Bei allen ergab sich die Richtung des Stromes gleich der der Flüssigkeitsströmung.

Durch Zusatz von Säuren oder Salzlösungen wurde der elektrische Strom nicht in der Richtung verändert, wohl aber bedeutend in der Stärke geschwächt.

Ohne Diaphragma war kein Strom zu erhalten.

18. Es wurde dann der Druck p, der die Flüssigkeit hindurchtrieb, verändert, wodurch zu gleicher Zeit die Wassermenge m, die pro Minute ausfloß, verändert

[1] H. Holtz, Pogg. Ann. Erg.-Bd. **7**. 440. 1876. — [2] Ähnliche Versuche von Reitlinger und Kraus, Wien. Ber. (2) **46**. 376. 1863. J. Reinold und A. W. Rücker, Phil. Mag. (5) **19**. 94. 1885. — [3] Mit diesen Untersuchungen stehen in engem Zusammenhang diejenigen von S. Lemström (Drude Ann. **5**. 729. 1901), welche zur Aufklärung der Einwirkung von Elektrizität auf den Pflanzenwuchs unternommen wurden. — [4] J. Perrin, C. R. **136**. 1388 u. 1441. 1903. — [5] G. Quincke, Pogg. Ann. **107**. 1. 1859; **110**. 38. 1860. Ähnliche Versuche von A. C. Becquerel siehe in seinem Traité de l'électricité II, p. 94. 1834.

wurde, und es wurden stets dabei die Ablenkungen s des Galvanometers gemessen. So ergab sich

Nr.	s	m	p
1	64,6	1,153 g	1967 mm
2	40,2	0,657 „	1370 „
3	41,6	0,746 „	1380 „
4	59,8	0,988 „	1971 „
5	40,1	0,670 „	1369 „

Das Verhältnis der s, m, p aus je zwei Versuchen ist

	$\frac{s_1}{s_2}$	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{p_1}{p_2}$
Aus 1 und 2	1,607	1,754	1,436
„ 1 „ 3	1,591	1,546	1,426
„ 4 „ 3	1,441	1,325	1,428
„ 4 „ 5	1,473	1,474	1,438
Mittel	1,528	1,525	1,432

Die Stromintensitäten und die durchgeflossenen Wassermengen verhalten sich also wie die Drucke.

Um die Abhängigkeit der erzeugten Ströme von der Dicke der Diaphragmen zu bestimmen, wurden zwei ähnliche Apparate mit verschiedenen Diaphragmen angewendet, durch welche das Wasser unter gleichem Drucke strömte.

So ergaben sich bei zwei Tonplatten, von den Dicken

$$d_1 = 1{,}967 \text{ mm} \qquad d_2 = 1{,}025 \text{ mm}$$

folgende Resultate, in denen E_1 und E_2, die aus den Skalenablesungen berechneten elektromotorischen Kräfte sind

Nr.	p	m_1	m_2	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{E_1}{E_2}$
1	1974 mm	1,140 g	1,761 g	1,541	0,9681
2	1959	1,103	1,248	1,132	0,9884
3	1377	0,799	0,749	0,937	1,0594
4	1954	1,193	1,304	0,916	1,1446
5	1402	0,761	0,643	0,844	1,0780
				Mittel	1,0477

Als ferner gemacht wurde

$$d_1 = 1{,}640 \text{ mm} \qquad d_2 = 4{,}682 \text{ mm} \quad ,$$

ergab sich

Nr.	p	m_1	m_2	$\frac{m_1}{m_2}$	$\frac{E_1}{E_2}$
1	1981 mm	3,260 g	0,737 g	4,421	0,956
2	1966	2,276	0,708	3,215	1,224
3	1974	2,071	0,708	2,926	1,190
4	1979	1,829	0,669	2,736	1,168
5	1975	1,564	0,617	2,536	1,182
6	1435	—	—	—	1,222
7	1393	0,972	0,413	2,354	1,282
8	1979	1,370	0,622	2,203	1,074
9	1410	0,835	0,392	2,129	1,073
10	1981	1,132	0,554	2,045	1,073
11	1400	0,738	0,373	1,979	1,065
				Mittel	1,1343

Die elektromotorischen Kräfte sind also unabhängig von der Dicke der Diaphragmen und der Menge der durchfließenden Flüssigkeit.

In ähnlicher Weise zeigte es sich, daß die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstromes unabhängig von der Oberfläche der Tonplatte ist.

Als Resultat dieser Messungen ergibt sich:

Die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstromes ist unabhängig von der Größe und Dicke der Tonplatten, unabhängig von der durchgeflossenen Wassermenge, aber proportional dem angewandten Drucke.

Es wurde dann die Art der Diaphragmen geändert und es wurde die elektromotorische Kraft des Diaphragmenstromes bestimmt bei einem Drucke von etwa einer Atmosphäre. Diese elektromotorischen Kräfte sind zum Teil sehr hoch. So ergaben sich, bezogen auf 1 Daniell = 100, für die einzelnen Diaphragmen folgende Zahlen für die elektromotorischen Kräfte:

Schwefel	977,07	Asbest	22,15
Quarzsand	620,49	Porzellanmasse	19,86
Schellack	330,01	Elfenbein	3,10
Seide	115,45	Tierische Blase	1,51
Gebrannter Ton	36,15		

Alkoholzusatz zum Wasser vergrößert die elektromotorische Kraft etwas.

19. Auch bei diesen Diaphragmenströmen kam es, wie bei der elektrischen Endosmose, darauf an, zu zeigen, daß die Erscheinungen auch in einer kapillaren Röhre vorhanden sind, nicht bloß in einem System von Kapillaren, wie es ein Diaphragma ist. Dies gelang Zöllner[1], der die Strömungsströme in einer engen Kapillare erzeugte und die Quinckeschen Gesetze bestätigt fand. Auch Edlund[2] machte — auf Grund anderer Überlegungen — Versuche, bei denen Flüssigkeiten durch enge Röhren getrieben wurden, und erhielt so Diaphragmaströme, obwohl er diese nicht als solche ansah. Erst Dorn[3] zeigte, daß die von Edlund beobachteten Erscheinungen auf Diaphragmenströme zurückgehen. Edlund[4] untersuchte dann die Erscheinungen ausführlicher, wobei er hauptsächlich zeigte, daß die Reibung der Flüssigkeiten die Ursache der Erscheinung wahrscheinlich nicht ist.

20. Genaue messende Versuche über die Strömungsströme bei Kapillaren haben zuerst Haga[5] und Clark[6] angestellt, und zwar mittels des Quadrantelektrometers. Bei den von Haga angewandten Kapillaren war das Poiseuillesche Gesetz immer gültig. Es wurde der Druck D in Millimetern Quecksilber bestimmt und der Ausschlag p am Elektrometer nach Anbringen des Druckes gemessen. Vor der Strömung war gewöhnlich schon eine Potentialdifferenz d vorhanden. Es ist l die Länge der Kapillaren, r ihr Radius. P_{100} bedeutet den auf 100 mm Druck linear berechneten Ausschlag

I. $l = 402$ mm $r = 0{,}348$ mm

$D =$	156,5	84,0	120,0
$p =$	38,65	15,2	27,7
$d =$	1,65	1,35	1,4
$P_{100} =$	25,7	24,5	24,8

[1] F. Zöllner, Pogg. Ann. 148. 640. 1873. Frühere Versuche von Zöllner über diesen Gegenstand (Ber. d. Sächs. Ges. 24. 640. 1872) enthielten Fehler, welche von Beetz (Pogg. Ann. 146. 486. 1872) aufgedeckt und von Zöllner anerkannt wurden. — [2] E. Edlund, ibid. 156. 251. 1875. — [3] E. Dorn, ibid. 160. 56. 1877. — [4] E. Edlund, Wied. Ann. 1. 184. 1877; ferner 3. 489. 1878; 9. 95. 1880; siehe auch E. Dorn, ibid. 5. 20. 1878; 8. 119. 1879; 9. 513. 1880; 10. 46. 1880; 12. 149. 1881. — [5] H. Haga, ibid. 2. 326. 1877; 5. 287. 1878. — [6] J. W. Clark, ibid. 2. 335. 1877.

II.	$l = 252$ mm	$r = 0{,}348$ mm		
$D =$	77,6		146,9	
$p =$	18,55		35,25	
$d =$	0,85		1,25	
$P_{100} =$	25,0		24,4	
III.	$l = 593$ mm	$r = 0{,}327$ mm		
$D =$	250,6	168,2	123,3	166,5
$p =$	115,55	73,5	54,25	74,9
$d =$	0,2	0,35	0,65	0,8
$P_{100} =$	46,1	45,0	44,5	45,3
IV.	$l = 493$ mm	$r = 0{,}335$ mm		
$D =$	198,5	100	157,0	97,0
$p =$	90,35	40,75	69,35	41,65
$d =$	1,0	1,5	0,25	0,55
$P_{100} =$	46,0	42,3	44,3	43,5

Es zeigt sich also, daß die Potentialdifferenz proportional dem Druck, unabhängig von der Länge der Röhre, aber abhängig von dem Radius derselben ist.

21 Den Einfluß des Röhrendurchmessers zeigt folgende Tabelle von CLARK, in welcher Q die pro Minute ausfließende Wassermenge in Kubikzentimetern, E die elektromotorische Kraft (in Daniells) der Strömungsströme ist. l ist die Länge, r der Durchmesser der Röhre, beide in Millimetern. Wenn für $2r$ zwei Zahlen stehen, bedeuten sie die Durchmesser des elliptischen Querschnittes.

$2r$	l	Q	E
0,2981 0,1380	308,1	1,31	1,707
0,2952	226,3	5,0	1,5712
0,4863 0,2414	215,0	16,73	1,6765
0,6918	112,3	198,6	1,4582
0,7952	142,1	155,3	1,179
1,045	203,9	489,96	1,4478
1,418	224,6	994,75	1,067
7,67	335,0	24147,5	0,2081

Um den Einfluß der inneren Röhrenwand zu untersuchen, wurde dieselbe mit Schellack, Wachs, Fett oder Silber bedeckt. Es ergab sich, wenn l und r ungeändert blieben:

Einfaches Rohr	$E =$ 1,179
Dasselbe mit Schellack überzogen .	1,648
„ „ Wasser „ .	1,289
„ „ Fett „ .	1,631
Einfaches Rohr	$E =$ 1,4478
Dasselbe mit Silber bedeckt . . .	0,2584
Einfaches Rohr	$E =$ 1,4095
Dasselbe mit Schellack überzogen .	1,723

Mit der Zeit nimmt bei allen Röhren die elektromotorische Kraft ab.

Da die Bewegung des Wassers in Röhren eine elektromotorische Kraft erzeugt, so konnte man vermuten, daß auch in einem freien Strahle, ohne Wände, dasselbe geschieht. Das ist aber nicht der Fall.[1]

DORN zeigte ferner, daß auch für Röhren, die nicht dem POISEUILLEschen Gesetz gehorchen, die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes dem Drucke proportional ist und daß auch für weite Röhren die Beschaffenheit der inneren Wand von wesentlichem Einfluß auf ihre Größe ist. Bei einem Überzug der Röhre mit weißem Wachs fand DORN sogar eine Umkehrung der Richtung des Strömungsstromes, der dann dem Flüssigkeitsstrome entgegen lief.

In bezug auf die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft und der Stromintensität vom Radius der Röhren fand DORN[2] einfache Resultate, indem er die verschiedenen Beobachtungen auf gleiche mittlere Geschwindigkeit reduzierte. Es zeigte sich so, daß bei gleicher mittlerer Geschwindigkeit die Stromstärke nahe proportional dem Durchmesser ist und also die elektromotorische Kraft demselben umgekehrt proportional ist.

22. Die Gesamtheit aller dieser Erscheinungen berechtigt zu dem Schluß, daß es nicht die Bewegung des Wassers an sich ist, welche den Strömungsstrom hervorbringt, sondern daß die Quelle der elektromotorischen Kraft an der Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Wand sich befindet. Dieser Schluß wird bestätigt durch hübsche Versuche von DORN[3], der zeigte, daß es nur auf die relative Bewegung von Wasser und Wand ankommt. Er ließ Glasperlen in einem mit Wasser gefüllten Rohre durch Neigen des Rohres fallen und erhielt so vermittelst eingeschmolzener Elektroden Ausschläge an einem Galvanometer.[4]

23. Auch Versuche von ELSTER[5] zeigen, daß nur durch die Berührung von Wasser und Wänden die Ströme entstehen. Er ließ freie Wasserstrahlen über geneigte Platten aus verschiedenen Stoffen fließen und fand, daß dann, aber nur dann, die Strömungsströme auftreten. Dabei konnte er bei derartigen Versuchen leicht sehr verschiedenartige Stoffe anwenden, während man bei Röhren in der Veränderung der Röhrensubstanz ziemlich beschränkt ist.

So erhielt er für die elektromotorischen Kräfte der Strömungsströme E in Daniells ausgedrückt, bei folgenden Substanzen folgende Werte, wobei J die Stromstärke im Galvanometer (in willkürlichem Maße) und W der Quotient E/J ist.

	E in Daniells	J	W
Marmor . .	0,00	0,0	—
Seide . .	10,66	0,0	—
Achat . .	40,90	146,9	0,7468
Glimmer .	41,84	143,4	0,7650
Kautschuk .	46,87	147,5	0,8420
Glas . . .	66,93	—	—
Wachs . .	70,40	185,4	1,0356
Porzellan .	73,04	216,0	0,9241
Schellack .	102,88	347,0	0,7856

Schwefelplatten geben fast dasselbe E wie Glasplatten. Kalkspatplatten ‖ und ⊥-Achse verhielten sich gleich.

24. Nachdem so die Grenzfläche als Sitz der Kraft gefunden ist, sind noch die beiden Ansichten möglich, erstens, daß die elektromotorische Kraft von der

[1] E. DORN, WIED. Ann. **5.** 31. 1878. J. ELSTER, ibid. **6.** 553. 1879. — [2] E. DORN, ibid. **9.** 513. 1880. — [3] E. DORN, ibid. **10.** 70. 1880. — [4] K. ZAKRZEWSKI, Phys. Ztschr. **2.** 146. 1900, untersuchte die entstehende Potentialdifferenz bei Bewegung von Flüssigkeiten in versilberten Kapillaren. Konzentrierte Lösungen von Silbersulfat und Silberacetat laden sich ebenso wie Wasser positiv. Silbersulfat dagegen in Konzentrationen, die größer als $^1/_{8000}$ normal sind, negativ. Siehe auch J. BILLITZER, Ztschr. f. Elektrochemie **8.** 638. 1902. — [5] J. ELSTER, WIED. Ann. **6.** 553. 1879.

Reibung herrührt, und zweitens, daß sie eine Wirkung des Kontakts zwischen Flüssigkeit und Wand ist. Erstere Ansicht vertrat zunächst ZÖLLNER, während QUINCKE der letzteren Ansicht zuneigt. Indes ist für eine vollständige mathematische Behandlung dieser Erscheinungen die Entscheidung zwischen diesen Annahmen nicht nötig. Beide führen darauf, daß zwischen Flüssigkeit und Wand eine Potentialdifferenz existiert. Ob diese durch Kontakt oder durch Reibung hervorgebracht wird, ist für die Folgerungen ebenso ohne Belang, wie bei der analogen Frage bei der VOLTAschen Elektrizitätserregung, ob diese durch Kontakt oder durch chemische Wirkung verursacht wird.

D. Theorie.

25. Die beiden Erscheinungen der elektrischen Endosmose und der Strömungsströme wurden schon von QUINCKE[1] erklärt durch das Zusammenwirken einer elektrischen Ladung der Grenzschichten zwischen Flüssigkeit und Wand und der Reibung der Flüssigkeiten.

Diese Erklärung wurde von v. HELMHOLTZ[2] in ausführlicher Weise mathematisch in alle Konsequenzen verfolgt und es ergab sich daraus eine vollkommene Darstellung aller beobachteten Erscheinungen.

Die Erklärung von v. HELMHOLTZ ist folgende.

Die Flüssigkeit und die Wand stehen in elektrischem Gegensatz, ganz so wie ein Metall und eine leitende Flüssigkeit, oder wie ein Reibzeug und der geriebene Körper. Es besteht also zwischen ihnen eine Potentialdifferenz, sie bilden eine elektrische Doppelschicht zwischen sich aus, längs ihrer Grenzfläche. Dabei ist im allgemeinen das Potential in der Flüssigkeit positiv, außer bei den von QUINCKE angegebenen Ausnahmen. Die äußerste Flüssigkeitsschicht haftet an der Wand, während die Flüssigkeit sonst mit innerer Reibung sich bewegt. Ein elektrischer Strom verschiebt die elektrisch geladenen Teile der Flüssigkeit, welche nicht direkt an der Wand anliegen. Durch die Reibung kommen auch die anderen Teile des Querschnittes in Bewegung, und so entsteht die elektrische Endosmose.

Wird andererseits durch einen äußeren hydrostatischen Druck die Flüssigkeit bewegt, so werden dadurch auch die inneren Teile der Grenzschicht fortgetrieben. Jenseits der Ausflußenden werden diese von der Wand losgerissen. Dadurch wird dort positive Elektrizität frei.

Am Anfang des Rohres werden neue Schichten an die Wand treten und positiv werden müssen, wodurch der Rest der Flüssigkeit vor der Anfangsöffnung negativ wird.

Diese Erklärung läßt sich nun in folgender Weise mathematisch behandeln.

26. Wenn in einer zylindrischen Röhre eine Flüssigkeit mit dem Reibungskoeffizienten η parallel der x-Achse strömt, so ist bei stationärem Strome

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right)$$

$-\partial p/\partial x$ ist dabei die auf die Volumeinheit der Flüssigkeit in der Richtung der x-Achse wirkende mechanische Kraft. In unserem Falle soll außer dieser mechanischen Kraft noch eine zweite auf die Flüssigkeit wirken, die aus elektrischen Ursachen entsteht und die wir mit F bezeichnen. Dann ist

$$F - \frac{\partial p}{\partial x} = -\eta\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \quad .$$

[1] G. QUINCKE, POGG. Ann. **113**. 583. 1861. — [2] H. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. **7**. 337. 1879; Ges. Abh. **I**. 855. 1882.

F soll nun daher rühren, daß infolge einer Doppelschicht, die sich zwischen der Wand und der Flüssigkeit bildet, die Flüssigkeit selbst freie Elektrizität besitzt (im Falle des Wassers positive) und daß durch einen hindurchgeleiteten Strom in der Flüssigkeit elektrische Kräfte vorhanden sind. Was zunächst die elektrischen Kräfte X betrifft, die in der stromdurchflossenen Flüssigkeit auftreten, so ist

$$X = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{J}{\lambda q} = \frac{J\sigma}{q} \quad ,$$

wenn J die konstante Stromstärke, λ die Leitfähigkeit, σ der spezifische Widerstand, q der Querschnitt ist.

Die Dichtigkeit der Elektrizität in einem Punkte der Flüssigkeit, herrührend von der Doppelschicht, sei ε, dann ist

$$F = \varepsilon X = \frac{\varepsilon J \sigma}{q} \quad ,$$

ε ist ebenso wie u nur abhängig von y und z, nicht von x.

Die Bewegungsgleichung wird hiernach

$$-\frac{\varepsilon J\sigma}{q} + \frac{\partial p}{\partial x} = \eta\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \quad .$$

Da das erste und dritte Glied nicht von x abhängen, muß auch $\partial p/\partial x$ konstant $= P/l$ sein, wo P die Druckdifferenz am Anfang und Ende der Röhre und l die Länge der Röhre ist. Es wird also

$$(1) \qquad -\frac{\varepsilon J\sigma}{q} + \frac{P}{l} = \eta\left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}\right) \quad .$$

An der Grenze kann man entweder die Flüssigkeit als ruhend annehmen $\bar{u} = 0$, oder man kann sie als gleitend ansehen, dann ist

$$(2) \qquad \bar{u} = \zeta \frac{\partial u}{\partial N} \quad ,$$

wo ζ der Gleitungskoeffizient ist, N die nach dem Innern gezogene Normale. Das Potential φ würde, wenn in der Flüssigkeit keine freie Elektrizität vorhanden wäre, der Gleichung $\Delta\varphi = 0$ genügen. In unserem Falle ist dagegen

$$(3) \qquad \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -4\pi\varepsilon \quad ,$$

da $\partial^2\varphi/\partial x^2$ der Annahme nach $= 0$ ist.

Aus der Gleichung (1) ergibt sich, daß

$$u = u_0 + u_1$$

gesetzt werden kann, und u_0 nur von dem hydrostatischen Drucke, u_1 nur von dem elektrischen Drucke abhängt. Es ist also

$$(4) \qquad \eta\left(\frac{\partial^2 u_0}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2}\right) = \frac{P}{l}$$

$$(5) \qquad \bar{u}_0 = \zeta \frac{\partial u_0}{\partial N}$$

und

$$(6) \qquad \eta\left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u_1}{\partial z^2}\right) = -\frac{\varepsilon J\sigma}{q}$$

$$(7) \qquad \bar{u}_1 = \zeta \frac{\partial u_1}{\partial N} \quad .$$

Durch Elimination von ε aus den Gleichungen (3) und (6) ergibt sich auch

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2}\left(\varphi - \frac{4\pi\eta q u_1}{J\sigma}\right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\left(\varphi - \frac{4\pi\eta q u_1}{J\sigma}\right) = 0 \quad ,$$

woraus folgt, da

$$\frac{\partial\varphi}{\partial x} = -X = -\frac{J\sigma}{q}$$

ist, daß

$$\varphi - \frac{4\pi\eta q u_1}{J\sigma} = C - \frac{J\sigma}{q}x + by + cz \quad .$$

Die Konstanten b und c fallen, wenigstens bei kreisförmigen Röhren, aus Symmetriegründen fort. Es wird also

(8) $$u_1 = \frac{J\sigma}{4\pi\eta q}\left(\varphi - C + \frac{J\sigma}{q}x\right) \quad .$$

Die Grenzbedingung (7) liefert daher, wenn φ_a der Wert des Potentials am Rande ist

$$\varphi_a - \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial N} = C - \frac{J\sigma}{q}x \quad .$$

Da allgemein $\partial\varphi/\partial x = -J\sigma/q$ ist, so ist in der Mitte des Rohres, bis auf eine Konstante

$$\varphi_i = -\frac{J\sigma}{q}x$$

und daher

(9) $$\varphi_a - \varphi_i = C + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial N}$$

und es ist aus (8) und (9)

(10) $$u_1 = \frac{J\sigma}{4\pi\eta q}\left(\varphi - \varphi_a + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right) \quad .$$

Die Gleichungen (9) und (10) enthalten die vollständige Theorie der Strömungsströme und elektrischen Endosmose, wenn man noch für jeden speziellen Fall der Strömung die gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen (4) und (5) hinzunimmt.

I. Elektrische Endosmose.

1. Flüssigkeit durch einen elektrischen Strom fortgetrieben.

27. Wenn $P = 0$ ist, so ist $u_0 = 0$ und die ganze Geschwindigkeit ist u_1. Diesen Fall betrachten wir hier.

Die ausfließende Flüssigkeitsmenge $U_1 = u_1 q$ pro Zeiteinheit wird (wenn u_1 in der Röhre als konstant angesehen wird)

(11) $$U_1 = \frac{\sigma J}{4\pi\eta}\left(\varphi_i - \varphi_a + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right) \quad .$$

Ist ferner E die Spannungsdifferenz, die den Strom J unterhält, so ist

$$E = \frac{J\sigma l}{q} \quad ,$$

also wird auch

(12) $$U_1 = \frac{qE}{4\pi l\eta}\left(\varphi_i - \varphi_a + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right) \quad .$$

Diese beiden Gleichungen lassen sich auf die WIEDEMANNschen Thondiaphragmen anwenden, wenn man diese als ein System von kapillaren Röhren ansieht.

Aus der Gleichung (12) folgt, daß bei einer und derselben Tonplatte und Flüssigkeit die Ausflusmenge

1. proportional dem Potentialunterschiede zu beiden Seiten des Diaphragmas,
2. proportional der Oberfläche der Tonplatte,
3. umgekehrt proportional der Dicke derselben

ist, wie es von G. WIEDEMANN gefunden wurde.

Aus der Gleichung (11) folgt, daß bei derselben Stromintensität die Ausflußmenge unabhängig von Oberfläche und Dicke der Tonplatte ist, wie es auch von WIEDEMANN gefunden wurde.

Nimmt man den Gleitungskoeffizienten $\zeta = 0$ an, so läßt sich aus diesen Versuchen von G. WIEDEMANN $\varphi_i - \varphi_a$ berechnen. Dies ist in folgender Tabeile geschehen.

(Aus den Versuchen von G. WIEDEMANN.)

In 1000 ccm Lösung sind enthalten von	mg	Volumen der übergeführten Flüssigkeit mm^3	$\varphi_i - \varphi_a$ in Daniells
	Schwefelsäure		
SO_3	76,56	2800	1,2265
„	47,36	1510	1,2338
	Kupfervitriol		
$CuSO_4 + 5\,aq$	149,38	13090	1,7717
„	97,544	12210	1,3781
„	89,125	15930	1,6290
	Kupfernitrat		
$Cu(NO_3)_2$	82,258	3010	0,4168
„	71,852	4360	0,4165
„	64,037	6100	0,5089
„	42,010	2540	0,5157
	Silbernitrat		
$AgNO_3$	79,74	5730	1,1964
„	79,46	7600	1,2832
„	29,867	12955	1,8637

2. Drucksteigerung durch elektrische Endosmose.

28. Wenn außer dem galvanischen Strome noch ein hydrostatischer Druck auf die Flüssigkeit wirkt, so ist u_0 nicht gleich Null. Im Falle einer kreisförmigen Röhre ist vielmehr

$$u_0 = \frac{P}{4\eta l}(r^2 - R^2) - \frac{\zeta PR}{2L\eta} \quad .$$

Das pro Zeiteinheit dadurch ausfließende Volumen ist

$$U_0 = -\frac{\pi PR^4}{8\eta l} - \frac{\pi PR^3\zeta}{2\eta l} \quad .$$

Ist, wie bei den WIEDEMANNschen Versuchen, der Druck so groß geworden, daß keine Flüssigkeit mehr ausströmt, so ist

$$U_0 + U_1 = 0 \quad .$$

Daraus folgt, wenn wieder $\zeta = 0$ gesetzt wird und für U_1 der Wert aus (12) genommen wird

$$o = -\frac{\pi P}{8 l \eta} R^4 + \frac{R^2 E}{4 \eta l}(\varphi_i - \varphi_a) \quad ,$$

also

(13)
$$\frac{\pi}{2} P R^2 = E(\varphi_i - \varphi_a) \quad .$$

Der Druck P wird also bei gleicher Tonzelle und gleicher Flüssigkeit proportional E, wie Wiedemann und bei Kapillaren auch Quincke fand. Die Untersuchungen von Quincke ergaben in dessen Bezeichnung

$$\frac{P}{\delta g} = \frac{n b}{R^2} \quad ,$$

wo b für Wasser $= 0{,}000061$ mm ist, n die Anzahl der Groveschen Elemente, δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit ist. Daraus folgt aus den Quinckeschen Versuchen für Wasser an Glas

$$\varphi_i - \varphi_a = 3{,}9346 \text{ Daniells} \quad .$$

Für die ringförmigen Röhren von Quincke berechnet sich, wenn der Glasstab an der Wand der Röhre anliegt,

$$U_0 = -\frac{\pi}{2} B(r^4 - \varrho^4) + 2\pi B \varrho^2 r^2 \psi' \quad ,$$

wo B eine Konstante und

$$\psi' = \frac{\partial \psi}{\partial \sigma}$$

für den Wert $\sigma = \varrho/(r - \varrho)$ zu nehmen ist.

Die Funktion ψ ist

$$\psi_\sigma = \text{Limes}_{k=\infty}\left(\sigma \log k - \frac{1}{\sigma + 1} - \frac{1}{\sigma + 2} \cdots - \frac{1}{\sigma + k}\right) \quad ,$$

also

$$\psi' = \sum_{n=0}^{\infty}\left[\frac{1}{\left(\frac{\varrho}{r - \varrho} + n - 1\right)^2}\right] \quad .$$

Für sehr kleine Werte von $r - \varrho$ wird

$$U_0 = -\frac{5}{6} B(r - \varrho)^3 (r + \varrho) \quad ,$$

während in demselben Falle U_1 wird

$$U_1 = \frac{E(r^2 - \varrho^2)}{4 l \eta} \quad .$$

Daraus ergibt sich für den Druck

$$P = \frac{6 E}{5 \pi (r - \varrho)^2} \quad ,$$

falls der Glasstab nicht zentral liegt. Liegt aber der Glasstab zentral, so wird

$$U_0 = -\frac{2 \pi B}{6}(r - \varrho)^3 (r + \varrho) \quad ,$$

also nur 0,4 von dem früheren Werte. Daher wird in diesem Falle P 2,5 mal so groß werden, als bei wandständiger Lage.

Bei den Versuchen von Quincke nun ist es nicht sicher, daß der Glasstab stets ganz zentral lag, so daß es nicht zu verwundern ist, wenn die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung in diesem Falle nicht besonders ist. Helmholtz berechnete die Steighöhen Δh bei eingelegtem Glasfaden aus den Steighöhen Δh_0 derselben Röhre ohne Glasfaden und fand

$2r$ mm	2ϱ mm	Δh_0	Δh_1 beobachtet	Δh_1 berechnet
0,799	0,341	15	23,75	30,06
0,897	0,341	5,850	9,957	10,25
0,897	0,651	5,490	57,37	44,66
0,897	0,727	5,520	70,41	92,80

3. Fortführung des Wassers durch Entladungen von Leydener Flaschen.

29. Bei den Quinckeschen Versuchen mit dem engen Überführungsrohre und dem Steigrohre (s. o. Nr. 6f.) war die Kraft des elektrischen Stromes nur in einem Teile der ganzen Länge des Rohres wirksam, während die Reibung in der ganzen Länge des Rohres vorhanden war. Bezeichnet man mit dem Index 1 den Anfang des Kapillarrohres, mit 2 und 3 die Stellen, wo die Platindrähte in das Rohr eingeschmolzen sind, mit 4 das Ende der Flüssigkeitssäule, so findet elektrische Endosmose nur zwischen 2 und 3 statt, und die entsprechende Flüssigkeitsmenge, die durch den Querschnitt getrieben wurde, ist

$$U = \frac{J\sigma}{4\pi\eta}\varphi \quad , \qquad \varphi = \varphi_i - \varphi_a \quad .$$

Da der Zustand stationär ist, muß, in leicht übersichtlicher Bezeichnungsweise

$$U_{12} = U_{23} + \frac{J\sigma}{4\pi\eta}\varphi = U_{34}$$

sein. Ist andererseits der hydrostatische Reibungswiderstand mit W bezeichnet (so nämlich, daß $UW = P$ ist), so ist

$$U_{12} = \frac{P_1 - P_2}{W_{12}} \text{ u. s. w.}$$

Daraus folgt dann

$$U_{23} = -\frac{W_{12} + W_{34}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \cdot \frac{J\sigma\varphi}{4\pi\eta} \quad .$$

Im Innern des Rohres 2, 3 geht also der Strom dem der Oberflächenschicht und dem in den Endteilen des Rohres herrschenden entgegen, wie Quincke bei der Bewegung der suspendierten Teilchen beobachtet hat.

Führt man durch Integration über die Zeit die hindurchgehende Elektrizitätsmenge e ein, nämlich $\int J\,dt = e$, so wird

$$\int U_{34}\,dt = \frac{W_{23}}{W_{12} + W_{23} + W_{34}} \frac{e\sigma\varphi}{4\pi\eta} \quad .$$

Also die Verschiebung der Flüssigkeit im Steigrohre ($\int U_{34}\,dt$) ist proportional e, unabhängig von deren Dichtigkeit, und wächst proportional mit dem spezifischen Widerstand der Flüssigkeit.

Auch die von Quincke beobachtete Bewegung suspendierter Teilchen erklärt sich auf dieselbe Weise.

II. Strömungsströme.

30. Betrachtet man ε, die elektrische Dichtigkeit, als kontinuierlich variabel im Innern eines Querschnitts der Röhre und ist die Geschwindigkeit des Wassers am Rande gleich Null und in der Entfernung dN vom Rande gleich $\frac{\partial u}{\partial N}\partial N$, so ist die Elektrizitätsmenge, die durch das Flächenelement $ds\,dn$ pro Zeiteinheit von der Flüssigkeit mitgenommen wird,

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial N} dN\,ds\,dn \quad .$$

Da

$$\int \varepsilon\,dN\,dn = -\frac{1}{4\pi}\int_0^R \frac{\partial^2 \varphi}{\partial N^2}\,dN\,dn = \frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)$$

ist, so ist die durch den gesamten Querschnitt pro Zeiteinheit mitgeführte Elektrizitätsmenge

$$(14) \quad e_0 = \frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)\int \frac{\partial u}{\partial N}\,ds = -\frac{1}{4\pi}(\varphi_i - \varphi_a)\int \Delta u\,d\omega = -\frac{Pq}{4\pi\eta l}(\varphi_i - \varphi_a) \ .$$

Wirkt außerdem noch eine elektromotorische Kraft E zwischen den Enden der Röhre, so ist die von dieser herrührende hindurchgehende Elektrizitätsmenge pro Zeiteinheit

$$e_1 = \frac{Eq}{\sigma l} \quad .$$

Ist der Zustand stationär, und geht alle Elektrizität durch das Rohr, so ist

$$(15) \quad \begin{cases} e_0 + e_1 = 0 \quad , \\ \text{also} \quad E = \dfrac{P\sigma}{4\pi\eta}(\varphi_i - \varphi_a) \quad . \end{cases}$$

Daraus ergibt sich also, daß E, die beobachtete elektromotorische Kraft, die der des Strömungsstromes das Gleichgewicht hält, unabhängig ist

1. von der Dicke der Tonplatte,
2. von der Oberfläche,
3. von der Porosität derselben,

daß sie dagegen

4. proportional ist dem Leitungswiderstande der Flüssigkeit. Das stimmt mit den Beobachtungen von Quincke. Numerisch ergeben sich die Werte von $\varphi_i - \varphi_a$ für Kochsalzlösungen von

$^1/_{20}$ % NaCl in der Lösung $\varphi_i - \varphi_a = 2{,}743$
$^1/_{40}$ % „ „ „ „ $\varphi_i - \varphi_a = 1{,}977$
0 % „ „ „ „ $\varphi_i - \varphi_a = 1{,}416$ bis 0,1416.

Beobachtet man nicht die elektromotorische Kraft, wie es Quincke, Haga, Clark getan haben, sondern die Stromintensität J des Strömungsstromes wie Edlund, so ergibt sich bei Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes

$$J = 2\,\mathfrak{u}(\varphi_i - \varphi_a) \quad ,$$

wo $\mathfrak{u}$ die mittlere Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist. Daraus folgt, daß die Stromintensität unabhängig von den Dimensionen des Rohres r und proportional der mittleren Geschwindigkeit ist, was durch die Versuche von Dorn bestätigt wird.

31. Während bei der Entwickelung der allgemeinen Theorie von HELMHOLTZ eine Gleitung an den Wänden mit eingeführt ist, ist diese nachher bei den Anwendungen vernachlässigt worden. Die Übereinstimmung der Berechnungen mit den Beobachtungen scheint diese Vernachlässigung zu rechtfertigen, wie ja auch bei den gewöhnlichen Ausflußversuchen in engen Röhren die Gleitung gleich Null gesetzt werden kann. Indes kann bei den hier in Rede stehenden Versuchen doch eine Gleitung vorliegen, da ja die von den elektrischen Kräften herrührende mechanische Kraft gerade auf die Grenzschicht der Flüssigkeit wirkt. LAMB[1] hat versucht, die Gleitung in etwas anderer Weise als HELMHOLTZ zu berücksichtigen. Bezeichnet η wie früher den Koeffizienten der inneren Reibung, β den der äußeren Reibung, so gilt für ein Element der Grenzfläche die Gleichung

$$\eta \frac{\partial u}{\partial N} - \beta u + X = 0 \quad ,$$

wo X eben die auf ein Element der Grenzfläche pro Flächeneinheit wirkende elektrische Kraft ist. Herrscht eine Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_i$ zwischen Wand und Flüssigkeit, so ist die Kapazität des gebildeten Kondensators pro Flächeneinheit

$$\varkappa = \frac{1}{4\pi d} \quad ,$$

wenn d die Dicke der Doppelschicht ist. Die Elektrizitätsmenge ε pro Flächeneinheit, die in der Randschicht der Flüssigkeit liegt, ist also

$$\varepsilon = \frac{\varphi_a - \varphi_i}{4\pi d} \quad .$$

Fließt ein elektrischer Strom von der Stärke J durch die Flüssigkeit, so ist die elektrische Kraft pro Längeneinheit

$$\frac{\sigma J}{q}$$

(σ = spezifischer Widerstand) und daher ist die mechanische Kraft

$$X = \frac{\varphi_a - \varphi_i}{4\pi d} \frac{\sigma J}{q} \quad .$$

Für den Fall, daß diese Flüssigkeit nur durch den elektrischen Strom fortgetrieben wird, wird $\partial u / \partial N = 0$ gesetzt, so daß die Grenzbedingung liefert

$$\beta u = X$$

und daher ist dann $U = uq$, die ausfließende Menge

$$U = \frac{\varphi_a - \varphi_i}{4\pi d} \frac{\sigma J}{\beta} \quad .$$

Wird der Gleitungskoeffizient $\zeta = \eta / \beta$ gesetzt, so ist

$$U = \frac{\varphi_a - \varphi_i}{4\pi \eta} \frac{\zeta \sigma J}{d} \quad .$$

Diese Formel unterscheidet sich von der obigen Formel (11) nur durch den Faktor ζ / d, wobei d etwa von der Ordnung 10^{-8}, ζ ungefähr von derselben Ordnung ist.

Eine strenge Lösung enthält dieser Ansatz natürlich nicht.

---

[1] H. LAMB, Phil. Mag. (5) **25**. 52. 1888. S. auch M. SMOLUCHOWSKI, Krak. Anzeiger 1903. p. 182.

32. Abgesehen von dieser speziellen Behandlung macht LAMB noch auf folgende allgemeine Beziehungen aufmerksam.

Es sei ein poröses Diaphragma gegeben, dessen beide Seiten durch A und B unterschieden seien. Auf der Seite A herrscht ein Überdruck P und ein Überschuß des Potentials E gegenüber B. Wenn dann in der Sekunde die Menge U der Flüssigkeit von A nach B strömt und zugleich die Menge J von Elektrizität, so verliert die Seite A an Energie

$$2F' = PU + EJ \quad .$$

Andererseits ist allgemein nach der HELMHOLTZschen Theorie

$$U = U_0 + U_1 = E \cdot \frac{q}{4\pi l \eta}(\varphi_i - \varphi_a) - \frac{\pi R^4}{8\eta l} P$$

$$J = e_0 + e_1 \quad = E\frac{q}{\sigma l} - \frac{Pq}{4\pi\eta l}(\varphi_i - \varphi_a) \quad .$$

Setzt man also

$$\frac{q}{4\pi\eta l}(\varphi_i - \varphi_a) = \lambda' \quad , \qquad \frac{\pi R^4}{8\eta l} = \varkappa' \quad , \qquad \frac{q}{\sigma l} = \mu' \quad ,$$

so wird

$$U = \lambda' E - \varkappa' P \quad , \qquad J = \mu' E - \lambda' P$$

oder

$$E = -\lambda U + \varkappa J \quad , \qquad P = -\mu U + \lambda J \quad ,$$

worin

$$\lambda = \frac{\lambda}{\mu'\varkappa' - \lambda'^2} \quad , \qquad \varkappa = \frac{\varkappa'}{\mu'\varkappa' - \lambda'^2} \quad , \qquad \mu = \frac{\mu'}{\mu'\varkappa' - \lambda'^2} \quad .$$

Daher wird

$$2F' = \varkappa J^2 - \mu U^2 \quad .$$

III. Prüfungen der Theorie.

33. Die Theorie von HELMHOLTZ wurde von DORN[1] direkt durch Messung aller in Betracht kommenden Größen geprüft. Er machte zunächst Elektrometerbeobachtungen, aus denen er direkt die elektromotorische Kraft des Strömungsstromes bestimmte.

Nach der angeführten Formel (14) von HELMHOLTZ ist bei stationärem Zustand

$$\frac{E}{\sigma} = \frac{P}{4\pi\eta}(\varphi_i - \varphi_a) \quad ,$$

wobei die Gleitung $\zeta = 0$ gesetzt ist. Läßt man ζ einen unbestimmten Wert, so wird dafür

$$\frac{E}{\sigma} = \frac{P}{4\pi\eta}\left(\varphi_i - \varphi_a + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right) \quad .$$

Die Größe $\varphi_i - \varphi_a + \zeta\frac{\partial\varphi}{\partial N} = \mu$ nennt DORN das elektrische Moment der Doppelschicht. Die elektromotorischen Kräfte werden alle auf einen Druck von 1000 mm Hg ($P_{1000} = 1{,}3299 \cdot 10^6$) umgerechnet und mit E_{1000} bezeichnet. Dann ist

$$\mu = \frac{4\pi\eta E_{1000}}{P_{1000} \cdot \sigma} \quad .$$

[1] E. DORN, WIED. Ann. 9. 513. 1880; 10. 46. 1880.

Die Reibungskonstante η wurde nach O. E. MEYER berechnet, die Werte von σ bestimmt. So ergab sich in einer Reihe von Versuchen

E	E_{1000}	$\sigma \cdot 10^8$	μ
262,4	2,113	4,653	3,926
248,9	2,094	—	3,890
267,4	2,240	4,685	4,105
265,6	2,235	—	4,096
297,8	2,210	4,791	3,995
253,4	3,695	8,123	3,915
245,9	3,607	—	3,822
		Mittel	3,936

Die Zahl 3,936 gibt also in Daniells die elektrische Differenz zwischen Wasser und Glas, in guter Übereinstimmung mit der von v. HELMHOLTZ aus QUINCKES Messungen berechneten Zahl 3,9346.

Die Beobachtungen der Stromintensität lassen sich nach v. HELMHOLTZ in demselben Falle berechnen durch

$$J = 2\,u\,\mu \quad ,$$

wo u die mittlere Geschwindigkeit des Wasserstromes ist. Es ergab sich für Röhren, die dem POISEUILLEschen Gesetz gehorchten,

$$\mu = 5{,}15 \quad , \quad 4{,}99 \quad , \quad 4{,}57 \quad , \quad 4{,}32 \text{ Daniells}.$$

Dagegen ergaben weitere Röhren, bei denen das POISEUILLEsche Gesetz sicher nicht gültig war, für μ folgende große Zahlen:

15,81 , 13,82 , 12,99 , 31,28 , 29,53 , 29,16 ,

wobei also μ seine frühere Bedeutung verliert.

In welcher Weise die Beobachtungen bei weiteren Röhren mit denjenigen für enge Röhren vergleichbar gemacht werden, ist oben bereits angegeben.

Auch die oben angeführten Versuche von C. FREUND über die durch elektrische Endosmose ausgeströmten Flüssigkeitsmengen wurden von DORN nach der HELMHOLTZschen Theorie berechnet. Es ergaben sich bei Lösungen von schwefelsaurem Zink aus der Formel

$$U_1 = \frac{\sigma J}{4\pi\eta}\left(\varphi_i - \varphi_a + \zeta\,\frac{\partial\varphi}{\partial N}\right) \quad ,$$

unter der Annahme $\zeta = 0$, für $\varphi_i - \varphi_a$ folgende Werte:

Zinksulfatlösungen.

Spez. Gewicht	$\frac{J}{U_1}$	$\frac{1{,}3092}{k^2}$	$\frac{1}{\sigma}$	$\varphi_i - \varphi_a$
1,0997	0,2747	0,8098	281,7	1,139
1,1620	0,1686	0,6280	386,2	1,384
1,2057	0,1442	0,5064	431,2	1,543
2,3183	0,1221	0,2871	468,2	2,503

34. Eine weitere einfache Prüfung der Theorie hat SAXÉN[1] vorgenommen.

Nach der obigen Formel (11) ist die durch einen Strom J für sich pro Zeiteinheit durch ein Rohrsystem gepreßte Flüssigkeitsmenge (bei ausgeschlossener Gleitung)

$$U = \frac{\sigma J}{4\pi\eta}(\varphi_i - \varphi_a)$$

[1] U. SAXÉN, WIED. Ann. 47. 46. 1892.

und nach Formel (15) ist die durch einen Überdruck P entstehende Potentialdifferenz E

$$E = \frac{P\sigma}{4\pi\eta}(\varphi_i - \varphi_a) \quad .$$

Aus diesen Gleichungen folgt

$$\frac{U}{J} = \frac{E}{P} \quad .$$

Diese Beziehung ist nach LAMB auch gültig bei Berücksichtigung der Gleitung und diese Beziehung ist es, die SAXÉN experimentell prüfte. Zu dem Zweck maß er bei demselben Tonplattensystem einerseits die ausfließende Flüssigkeitsmenge U bei gemessenem Strome J, andererseits die erzeugte Potentialdifferenz E bei gegebenem Überdruck P. Alle Größen sind auf absolute Einheiten reduziert. So ergab sich

1. bei Zinkvitriollösungen mit Zinkelektroden

a) $^3/_4$ % Salzgehalt $\qquad$ b) 1 % Salzgehalt

$$\left.\begin{aligned}\frac{U}{J} &= 0{,}3817\\ \frac{E}{P} &= 0{,}3790\end{aligned}\right\}\frac{\mathrm{cm}^{5/2}}{\mathrm{g}^{1/2}} \qquad \left.\begin{aligned}\frac{U}{J} &= 0{,}3461\\ \frac{E}{P} &= 0{,}3438\end{aligned}\right\}\frac{\mathrm{cm}^{5/2}}{\mathrm{g}^{1/2}} \quad ,$$

2. bei Kupfervitriollösung mit Kupferelektroden

a) 1 % Salzgehalt $\qquad$ b) 2 % Salzgehalt

$$\left.\begin{aligned}\frac{U}{J} &= 0{,}3850\\ \frac{E}{P} &= 0{,}3852\end{aligned}\right\}\frac{\mathrm{cm}^{5/2}}{\mathrm{g}^{1/2}} \qquad \left.\begin{aligned}\frac{U}{J} &= 0{,}2329\\ \frac{E}{P} &= 0{,}2371\end{aligned}\right\}\frac{\mathrm{cm}^{5/2}}{\mathrm{g}^{1/2}} \quad ,$$

3. bei Kadmiumsulfatlösung mit Kadmiumelektroden

a) $^1/_2$ % Salzgehalt $\qquad$ b) 1 % Salzgehalt

$$\left.\begin{aligned}\frac{U}{J} &= 0{,}5823\\ \frac{E}{P} &= 0{,}5880\end{aligned}\right\}\frac{\mathrm{cm}^{5/2}}{\mathrm{g}^{1/2}} \qquad \left.\begin{aligned}\frac{U}{J} &= 0{,}1157\\ \frac{E}{P} &= 0{,}1153\end{aligned}\right\}\frac{\mathrm{cm}^{5/2}}{\mathrm{g}^{1/2}} \quad .$$

Bei destilliertem Wasser gelang eine Bestätigung der Theorie auf dieselbe Weise nicht.

Da das Verhältnis U/J bezw. E/P nach den obigen Formeln gleich

$$\frac{\sigma}{4\pi\eta}(\varphi_i - \varphi_a)$$

ist, wenn Gleitung ausgeschlossen wird, so könnte man aus den oben ermittelten Zahlen $\varphi_i - \varphi_a$ berechnen, falls σ und η bekannt wären. Diese Größen sind aber von SAXÉN an seinen Lösungen nicht bestimmt worden.

E. Weitere Tatsachen und Folgerungen aus der Theorie.

35. Die Bewegungen von Flüssigkeiten und suspendierten Teilen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes beruhen also nach der HELMHOLTZschen Theorie und den sie bestätigenden Versuchen darauf, daß sie selbst geladen sind, nämlich den einen Teil der Ladung der Doppelschicht enthalten. Insofern sind sie prinzipiell dasselbe, wie die Wanderung der Ionen, die eben auch wandern, weil sie geladen sind und in der durch ihre Ladung vorgeschriebenen Richtung. Aus der Tatsache, daß Wasser zur Kathode wandert, folgt, daß es positiv geladen ist in Berührung mit den Grenzflächen. Diese sind negativ geladen. Also auch Körperchen, die im Wasser suspendiert sind, laden sich negativ und wandern daher zur Anode. Terpentin dagegen ladet sich zumeist negativ, die in ihm suspendierten Körper sind also zumeist positiv geladen und gehen zur Kathode.

COEHN[1] hat nun weiter die Frage untersucht, wie sich Kolloide verhalten, da die vorher erwähnten Substanzen dissoziierte und nicht dissoziierte Kristalloide sind.

Kolloide, wie Tannin, Karamel, Stärke in Wasser wandern unter dem Einfluß des Stromes deutlich zur Anode, sie verhalten sich daher wie suspendierte Teilchen, ohne daß jedoch daraus folgt, daß sie aus suspendierten Teilchen bestehen. Sie könnten auch negative Ionen sein. Der Unterschied besteht in der anzunehmenden Größe der Teile.

Außer diesen Kolloiden, welche aus Nichtelektrolyten bestehen, gibt es aber auch noch die Kolloide, welche aus Metallhydroxyden gebildet sind und bei denen die Möglichkeit einer Dissoziation vorliegt. Es wurde möglichst reines Eisenoxydhydrat untersucht und dieses zeigte Wanderung zur Kathode, also positiver Ladung entsprechend. Die wandernden Teile waren dabei nicht etwa Ionen eines Kristalloids, sondern selbst kolloidaler Natur, da sie durch Pergamentpapier nicht hindurchgingen. G. BREDIG[2] fand ebenso, daß gelöste Kolloide von Schwefelarsen, Magdalarot, Stärke, Gold, Platin wie die Suspensionen feiner Teilchen sich zur Anode bewegen.

36. COEHN hat weiter gezeigt[3], daß die Beobachtungen von BRAUN über die Abscheidung von Metallen in kapillaren Spalten bei Stromdurchgang, welchen dieser den Namen Elektrostenolyse[4] gegeben hat, und für welche eine Deutung schwer war, sich auf die Erscheinungen, die in diesem Aufsatz behandelt sind, zurückführen lassen.

Wenn nämlich in einer dielektrischen Flüssigkeit, die zwischen sich und ihrer Gefäßwand eine Doppelschicht ausbildet, Ionen vorhanden sind, so müssen diese vermöge der Ladungen der Doppelschicht Bewegungsantriebe bekommen, sobald die Schichten der Doppelschicht getrennt werden. Bei den Versuchen von BRAUN tauchte ein Reagenzrohr, in dessen Boden ein feiner Sprung war, in eine Flüssigkeit und war selbst von dieser erfüllt. Im Rohre und außerhalb waren Elektroden angebracht. Im Spalt muß sich eine Doppelschicht ausbilden. Ist die Spannungsdifferenz der Elektroden groß genug, daß die Flüssigkeit sich bewegt, so geht das positive Wasser nach der negativen Elektrode zu. Die Glaswand ist negativ. Die im Wasser vorhandenen positiven Metallionen müssen also nach der Glaswand des Spaltes sich bewegen, und sich dort ablagern. Zu einer sichtbaren Ablagerung aber kann es nicht kommen, da die abgelagerten Mengen einen Mittelleiter bilden, der an dem einen Ende aufgelöst wird, während er am anderen wächst. Wenn aber die Anordnungen derart sind, daß die kathodische

---

[1] A. COEHN, Ztschr. f. Elektrochem. **4**. 63. 1897. — [2] G. BREDIG, Phys. Ztschr. **2**. 508. 1900. — [3] A. COEHN, OSTWALDS Ztschr. **25**. 651. 1898. — [4] F. BRAUN, WIED. Ann. **42**. 450. 1891; **44**. 470. 1891.

Fällung die anodische Auflösung überwiegt, dann muß sich das Metall sichtbar im Spalt abscheiden. Dieses letztere aber kann man auf verschiedenfache Weise bewirken, nämlich:

a) wenn das negative Radikal das abgeschiedene Metall nicht angreift,

b) wenn sich unlösliche Verbindungen an der Anode bilden, besonders Superoxyde,

c) wenn bei Oxydsalzen das negative Ion eine höhere Oxydationsstufe hervorbringt.

Unter diesen Gesichtspunkten diskutiert COEHN die Resultate von BRAUN, sowohl diejenigen Fälle, bei denen Stenolyse eintrat, wie diejenigen, bei denen sie nicht eintrat und findet immer Übereinstimmäng mit den Forderungen der Theorie. Speziell ergibt sich:

Bei Platinsalzen und Goldchlorid trifft der Fall a) zu, es ergibt sich Stenolyse.

Bei Bleiacetat, Bleinitrat, Silbernitrat, Palladiumnitrat, Thalliumsalzen ist der Fall b) vorliegend. Kupfersulfat, Kupfernitrat, Eisenchlorid gaben keine Stenolyse, dagegen Kupferchlorid und Eisenoxydulsulfat, nach Fall c).

Kobaltsalze ergaben Stenolyse, Nickelsalze nicht. COEHN hat in der Tat gefunden, daß unter den verschiedensten Bedingungen nur Kobaltsalze Oxydabscheidungen an der Anode geben.

37. Aus den Untersuchungen über die Richtung der Bewegung der Flüssigkeiten in festen Röhren und von suspendierten Teilchen in den Flüssigkeiten kann man nun nach der HELMHOLTZschen Theorie ohne weiteres zusammenstellen, welche von zwei in Berührung stehenden nichtleitenden Substanzen positiv und welche negativ elektrisch werden. Die oben besprochenen ausführlichen Arbeiten von QUINCKE geben dafür ein reichhaltiges Material. COEHN[1] hat aus diesen und anderen Untersuchungen das Gesetz gezogen, daß von zwei sich berührenden nichtleitenden Stoffen derjenige stets positiv wird, der die höhere Dielektrizitätskonstante besitzt. Schon bei den Reihen über die Elektrizitätserregung durch Reibung gilt dieser Satz, bei der Unsicherheit vieler Resultate, recht gut. Die Überführungsversuche stehen allgemein in gutem Einklang mit diesem Gesetz. Die Dielektrizitätskonstanten sind bei den einzelnen Stoffen in Klammern angegeben. Wasser (80) und Alkohol (26) laden sich in Glas (5—6) stets positiv, Terpentin (2,2) dagegen negativ. Suspentierte Stoffe laden sich in Wasser ausnahmslos negativ, da Wasser die größte Dielektrizitätskonstante hat, in Terpentinöl dagegen meistens positiv, und Schwefel (2—4) wurde in Terpentinöl negativ. COEHN hat dann eine große Anzahl von Flüssigkeiten, deren Dielektrizitätskonstanten bekannt waren, selbst auf ihre Überführung untersucht. In Glasdiaphragmen zeigten sich alle Flüssigkeiten mit Dielektrizitätskonstanten, die höher als 5—6 waren positiv, die mit kleineren Dielektrizitätskonstanten negativ. In einem Schwefeldiaphragma zeigten sich einige der vorher negativ geladenen Substanzen positiv, nämlich diejenigen, deren Dielektrizitätskonstante zwischen 2,5 und 5 war. Nur Terpentinöl (2,2) blieb auch hier negativ. Chloroform (5,02) zeigte sich übrigens in Schwefel negativ, während es positiv sein sollte, die einzige Ausnahme von dem Gesetz, die vielleicht auf sekundären Ursachen beruht.[2]

---

[1] A. COEHN, WIED. Ann. **64**. 217. 1898. — [2] Über Versuche, auf Grund dieser Bewegungserscheinungen und der HELMHOLTZschen Theorie eine absolute Potentialbestimmung zu gründen, s. J. BILLITZER, Ztschr. f. Elektrochemie **8**. 638. 1902.

Galvanische Polarisation.

Von M. CANTOR.

I. Allgemeine Übersicht.

§ 1. Wird eine konstante elektromotorische Kraft durch einen metallischen Leiter geschlossen, so ist nach ganz kurzer Zeit der stationäre Zustand hergestellt, in welchem die Stromstärke durch das OHMsche Gesetz bestimmt wird. — Die chemische Beschaffenheit des zur Schließung benutzten Materials kann dabei durch eine einzige Konstante der spezifischen Leitfähigkeit charakterisiert werden. Wird dagegen ein elektrolytischer Leiter zur Schließung benutzt, so treten sehr viel verwickeltere Verhältnisse auf. Die Stromstärke wird erst nach längerer Zeit und unter Einhaltung bestimmter Bedingungen konstant und läßt sich auch dann nicht vermittelst einer einzigen, die Natur des Elektrolyten charakterisierenden Konstanten ausdrücken.

Es ist ferner nach Stromdurchgang die elektrolytische Zelle Sitz einer elektromotorischen Kraft, welche der ursprünglich im Kreise befindlichen entgegengesetzt gerichtet ist und der Widerstand der Zelle ist durch den Stromdurchgang geändert worden.

Als Ursache dieses Verhaltens erweist sich die chemische Zersetzung, die nach dem FARADAYschen Gesetz mit dem Stromdurchgang durch den elektrolytischen Leiter verknüpft ist. Leitet man mit Hilfe zweier gleicher Elektroden Strom durch einen Elektrolyten, so werden diesen Elektroden Ionen verschiedener Art zugeführt. Diese können unverändert ausgeschieden, oder aber mit den Elektroden und den benachbarten Schichten des Elektrolyten in chemische Reaktion treten. Die ursprünglich gleichbeschaffenen Grenzflächen werden dadurch ungleichartig und stellen ein durch Stromgang entstandenes galvanisches Element dar. Diese Veränderung der Grenzflächen bezeichnet man als galvanische Polarisation.

Es ist nun die Art und der zeitliche Verlauf der chemischen Umsetzungen an den Grenzflächen von der Konzentration der reagierenden Komponenten, also auch von der Stärke des die Zelle durchsetzenden Stromes abhängig. Der Verlauf dieser Reaktionen ist in den wenigsten Fällen genauer bekannt und allgemein läßt sich nur aussagen, daß alle Elektroden solchen Veränderungen unterliegen, alle polarisierbar sind. Bestimmte Elektrodenanordnungen zeigen indes, innerhalb gewisser Grenzen der Stromdichte, eine verhältnismäßig geringe Polarisation und werden als unpolarisierbare Elektroden bezeichnet, wie z. B. amalgamiertes Zink in konzentrierter Lösung von Zinksulfat oder Quecksilber mit Kalomel überschichtet u. s. w.

Aber auch an derartigen Grenzflächen finden bei Durchgang des Stromes Veränderungen statt, die Gegenstand spezieller Untersuchungen geworden sind.

Die Potentialdifferenz, welche die polarisierenden Elektroden nach Unterbrechung des Stromes zeigen, nimmt mit der Zeit ab und kann gänzlich verschwinden. Diese Depolarisation vollzieht sich noch rascher, wenn die polarisierten Elektroden durch einen metallischen Leiter verbunden werden. Der letztere wird dann von einem Strome durchflossen, welchen man Polarisationsstrom nennt.

§ 2. Um einen allgemeinen Überblick zu gewinnen, diene die folgende Betrachtung. Die konstante elektromotorische Kraft E werde durch einen metallischen Leiter vom Widerstand R geschlossen; beim Durchgang der Elektrizitätsmenge δe findet in der Schließung eine Wärmeabgabe

$$E \delta e = J_0 R \delta e$$

statt, wobei J_0 die Stromstärke bezeichnet. Befindet sich eine elektrolytische Zelle in der Schließung, so nimmt bei ungeändertem Gesamtwiderstand die Stromstärke ab zu J und die Wärmeabgabe beträgt

$$E_1 \delta e = J R \delta e \quad .$$

Setzt man

$$E - E_1 = A \quad ,$$

so wird

$$E - A = J R$$

und A stellt die Arbeit dar, welche beim Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins von der Zelle konsumiert wird. Es ist vielfach, insbesondere von Fechner[1] und Lenz[2] untersucht worden, ob dieser Arbeitsverbrauch von einem besonderen Widerstand dem „Übergangswiderstand“, oder einer E entgegengerichteten elektromotorischen Kraft herrührt. Hierzu ist zu bemerken, daß A sich von der Stromstärke J abhängig erweist. Wenn nun der Arbeitsverlust durch einen Übergangswiderstand w veranlaßt würde, so müßte der Definition des Widerstandes gemäß

$$A = J w$$

und w nur vom Zustand der Zelle, nicht aber von J abhängig sein. Da sich eine so einfache Beziehung nicht ergeben hat, so genügt die Annahme eines Übergangswiderstandes nicht den Beobachtungen.

Dagegen ist es natürlich immer zulässig,

$$A = \varphi(J) + w J$$

zu setzen und den beobachteten Arbeitsverlust von einer Gegenkraft $\varphi(J)$ und einem Übergangswiderstand w bedingt darzustellen. Eine solche Zerlegung wäre indes nur dann begründet, wenn durch diese Größen eine einfachere Beschreibung ermöglicht würde. Da dies nicht der Fall ist, erscheint es rationeller, die Größe A selbst, welche man elektromotorische Gegenkraft nennt, zu benutzen.

Der Zustand der elektrolytischen Zelle sei nun durch eine endliche Anzahl von Variabeln x_i bestimmt und F bezeichne die freie Energie der Zelle. Beim Durchgang der Elektrizitätsmenge δe erfahren diese Variabeln Veränderungen δx_i und es soll vorausgesetzt werden, daß diese Veränderungen dem Faradayschen Gesetz entsprechend δe proportional sind. Die Änderung der freien Energie ist dann ausgedrückt durch

$$\delta F = \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial e} \delta e$$

[1] G. Fechner vgl. G. Wiedemann, Elektrizität **2.** 658. — [2] R. Lenz, Pogg. Ann. **47.** 586; **59.** 203. 407. 1843.

und wenn $\partial x_i / \partial e = g_i$ gesetzt wird, so sind die g_i von e unabhängig. Da im allgemeinen der Stromdurchgang ein nicht umkehrbarer Vorgang ist, so ist die konsumierte Arbeit größer als der Zuwachs der freien Energie und man hat

$$A \geqq \sum_i g_i \frac{\partial F}{\partial x_i} \quad .$$

Dabei stellt

$$\sum_i g_i \frac{\partial F}{\partial x_i} = f$$

die Zunahme der freien Energie beim Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins dar und es ist $A \geqq f$.

Wird nun die polarisierte Zelle im unveränderten Zustand geschlossen, so produziert sie beim Durchgang der Elektrizitätsmenge δe eine Arbeit $B \delta e$, wobei B die elektromotorische Kraft in dem neuen Kreise darstellt. Nun ist im allgemeinen die produzierte Arbeit kleiner, als die Abnahme der freien Energie, also hat man

$$B \leqq \sum_i g_i \frac{\partial F}{\partial x_i} \quad .$$

B soll die elektromotorische Kraft der Polarisation, oder auch kurz die Polarisation genannt werden und es ist

$$A \geqq f \geqq B \quad .$$

Es ist ersichtlich, daß A und B im allgemeinen verschiedene Werte haben und nur wenn der Stromdurchgang in beiden Richtungen reversibel verläuft, wird

$$A = f = B \quad .$$

Die Veränderung, welche die freie Energie bei Durchgang der Elektrizitätsmenge Eins erfährt, kann nun, wie im Artikel „Theorie der galvanischen Elemente", § 6 p. 812 dieses Handbuches, gezeigt wurde, zerlegt werden

$$f = f_1 + f_2 \quad ,$$

wobei f_1 und f_2 nur von dem Zustande der ersten bezw. der zweiten Grenzfläche abhängig ist. Es kann dann auch

$$A = A_1 + A_2 \quad , \qquad B = B_1 + B_2$$

gesetzt werden und es wird

$$A_1 = f_1 = B_1 \quad , \qquad A_2 = f_2 = B_2 \quad ,$$

wo f_1 bloß von den Werten x_i an der ersten, f_2 von denen an der zweiten Grenzfläche abhängt.

Hiernach ist bei umkehrbarer Elektrolyse die Polarisation einer Elektrode unabhängig von der Beschaffenheit der zweiten, und die Gesamtpolarisation einer Zersetzungszelle kann durch Addition der Polarisation der einzelnen Elektroden erhalten werden. Dies ist auch experimentell von BEETZ[1] gezeigt worden.

§ 3. Obgleich nun die Umkehrbarkeit durchaus nicht allgemein zutrifft, so hat man doch gewöhnlich A mit B verwechselt und angenommen, daß in beiden Fällen dieselbe Größe, nur nach verschiedenen Methoden, bestimmt wird.

A sollte die Polarisation sein, bestimmt während Stromdurchgang, etwa nach der OHMschen Methode, B dagegen bestimmt nach Stromunterbrechung durch Kompensation, oder elektrometrisch.

---

[1] W. BEETZ, WIED. Ann. **10**. 367. 1880; **12**. 290. 1881.

Die Messungen[1] ergaben zwar immer kleinere Werte für B als für A, dieser Unterschied wurde aber darauf zurückgeführt, daß es zur Messung von B notwendig war, die elektrolysierende Batterie E auszuschalten, und daß während der hierzu erforderlichen Zeit sich der Zustand der Zellen änderte und f abnahm.

Eine solche zeitliche Veränderung findet auch ohne Zweifel statt, aber die obige Betrachtung zeigt, daß auch ganz unabhängig von dieser, bei demselben Zustand der Zellen, im allgemeinen $A > B$ sein muß.

Dies haben insbesondere auch Versuche von HOLTZMANN[2] ergeben, welcher z. B. für Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure fand:

Stärke des polarisierenden Stromes	E	A	B	$A - B$
0,07636	5,837	1,689	1,183	0,506
0,03114	2,834	1,820	1,241	0,579

Um die zeitliche Änderung auszuschießen, muß die Umschaltung so rasch als möglich erfolgen und HOLTZMANN hat die Wichtigkeit dieses Umstandes auch vollständig erkannt, aber es ist doch nicht ausgeschlossen, daß seine Versuchsanordnung — POHLsche Wippe — diese Bedingung nicht genügend erfüllte. BEETZ[3] glaubte diesem Umstand allein dem von HOLTZMANN gefundenen Unterschied von A und B zuschreiben zu können und wollte die Gleichheit beider Größen dadurch nachweisen, daß er die Polarisation in Zellen untersuchte, in welchen sich die zeitliche Veränderung weniger bemerkbar macht und überdies eine elektromagnetisch betätigte Wippe gebrauchte. Seine Beobachtungen bei der Polarisation von Platin mit Wasserstoff, Chlor und Brom ergeben zwar kleinere Unterschiede, immer aber ist B größer als A. Ähnliche Untersuchungen hat MAC NUTT[4] angestellt.

§ 4. A und B sind nicht bloß vom Zustand der Zelle — den Werten x_i — abhängig, sondern auch von der Art des Stromdurchganges. Es gibt f die untere Grenze von A und die obere von B an. Würden durch die Elektrolyse nur die Mengen von Phasen konstanter Zusammensetzung geändert, dann würde dieser Umsetzung ein konstanter Wert von f entsprechen und es hätte A eine bestimmte untere, B eine bestimmte obere Grenze, die sie für umkehrbaren Stromdurchgang erreichen und welche die elektromotorische Kraft der durch die Elektrolyse gebildeten Kombination angeben würde. Im allgemeinen entstehen aber nicht Phasen konstanter, sondern von stetig veränderlicher Zusammensetzung, indes hat OBERBECK[5] einen Fall untersucht, bei welchem durch die Elektrolyse nur Phasen von angenähert konstanter Zusammensetzung umgesetzt werden.

Bei diesen Versuchen wurden Platinplatten galvanoplastisch mit verschiedenen Metallen Zink, Kadmium, Kupfer überzogen und die elektromotorische Kraft derselben gegen eine unveränderte Platte bestimmt. Diese nahm mit wachsender Dicke des Überzuges zu, bis eine bestimmte Grenzdicke erreicht war, von da ab verhielt sich die Platte so, als ob sie gänzlich aus dem Metall des Überzuges gefertigt gewesen wäre. Wurde z. B. Zink aus einer Lösung von Zinksulfat niedergeschlagen, so erhielt man als Grenze die Kombination Zn | $ZnSO_4$ | Pt.

Durch Stromdurchgang war dieses Element entstanden, seine elektromotorische Kraft gab die Polarisation an; wurde der Strom unterbrochen, so löste sich der Zinküberzug auf, die Polarisation verschwand. Es ist anzunehmen, daß der letzte Vorgang auch während des Durchganges des polarisierenden Stromes stattfindet, daß also während desselben Bildung und Auflösung des Niederschlages vor sich gehen und diese zwei inversen Prozesse zu einem stationären Zustand mit zeitlich unveränderlicher Dicke des Überzuges führen. Mit wachsender primärer

[1] Vgl. z. B. J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **61.** 611. — [2] C. HOLTZMANN, ibid. **92.** 577. 1854. — [3] W. BEETZ, ibid. **94.** 194. 1855. — [4] MAC NUTT, Jahrb. f. Elektrochem. **6.** 182. 1899. — [5] A. OBERBECK, WIED. Ann. **31.** 337. 1887.

Spannung wird die Dicke des Überzuges, bis zu der von OBERBECK bestimmten Grenze wachsen, die Polarisation einen Grenzwert erreichen, der durch weitere Steigerung der elektrolysierenden Kraft nicht mehr überschritten wird. Für die Grenzdicken ergaben sich bei Zink 2 bis 3, bei Kadmium 1 bis 2 und bei Kupfer etwas unter ein Milliontel Millimeter.

SCHREBER[1] bestimmte die Dicke der Grenzschichten bei Mangansuperoxydhydrat zu 2,3, bei Bleisuperoxydhydrat zu 4,8 Milliontel Millimeter.

§ 5. Im allgemeinen entstehen aber durch die Elektrolyse nicht Phasen von konstanter, sondern von stetig veränderlicher Zusammensetzung, dann ändert sich auch beständig f; A und B haben keine bestimmte Grenzwerte. Wird z. B. Wasserstoff einer Elektrode zugeführt, so kann sowohl diese als auch die benachbarten Flüssigkeitsschichten das Gas in stetig wachsender Menge aufnehmen. Auch wenn Reduktionsprodukte von fester Zusammensetzung, oder Metallhydrüre, deren Existenz BERTHELOT wahrscheinlich gemacht hat, durch die Elektrolyse gebildet werden, so sind diese in Form von flüssigen oder festen Lösungen vorhanden, deren Konzentration sich bei Stromdurchgang stetig ändert. Ebensowenig veranlaßt die Bildung von Gasblasen eine Unstetigkeit. Nach den Beobachtungen von HELMHOLTZ[2] ist die Blasenbildung bei der Elektrolyse eine ganz ähnliche Erscheinung wie das Sieden, nur daß hier fast regelmäßig ein Siedeverzug eintritt. Das Entstehen der Blasen entspricht der Auslösung des Siedens aus einer überhitzten Flüssigkeit und vollzieht sich unter Bildung neuer Grenzflächen: Gas | Elektrolyt und Gas | Metall, so daß selbstverständlich die Natur dieser Metalle auf den Grad der Übersättigung, bei welchem die Auslösung erfolgt, von Einfluß ist. Das Entstehen der Blasen kennzeichnet nicht irgend einen ausgezeichneten Wert der Polarisation, vielmehr gibt HELMHOLTZ[3] an: „daß dieselbe durchaus keine oberste Grenze erreicht hatte, wenn die Entwickelung der Gasbläschen begann, sondern es stieg noch immer die elektromotorische Gegenkraft mit der Steigerung der Kraft der galvanischen Batterie, wenn längst schon lebhafte Gasentwickelung vorhanden war. Überhaupt ist bei allen den Geraden elektromotorischer Kraft, die der Grenze der Gasentwickelung nahe liegen, in dem Verhalten des Stromes nichts zu entdecken, was eine plötzlich eintretende Überwältigung der chemischen Kräfte durch die elektrische anzeigte."

Übrigens hat auch schon CROVA[4] die stetige Zunahme der Gegenkraft mit der Stärke des elektrolysierenden Stromes beobachtet und seine und auch ältere Versuche durch die Formel

$$A = a - b e^{-\alpha J}$$

dargestellt, in welcher a, b und α Konstanten sind.

§ 6. Von bestimmten Grenzwerten der Polarisation bei endlichen Stromstärken kann hiernach nicht die Rede sein, höchstens könnte ein solcher für unendlich wachsende Stromstärke in Frage kommen, aber die empirische Formel von CROVA läßt eine derartige Ausdehnung nicht zu. Bei sehr großen Stromdichten treten ganz andere Erscheinungen auf. Versuche von FROMME[5] haben ergeben, daß die Polarisation von der Elektrodengröße in hohem Maße abhängig ist. Es konnte z. B. für die Polarisation von Platin in Schwefelsäure Werte von 1,52—5,5 Volt beobachtet werden. RICHARZ[6] glaubt, daß die hohen Werte, welche FROMME bei großen Stromdichten gefunden hat, durch einen Übergangswiderstand bedingt seien und fand bei Versuchen mit einen Pendelunterbrecher, daß auch bei kleinen Elektroden die Polarisation nicht über 2,5 Daniell steigt. Eigenartige Beobachtungen machten KOCH und WÜLLNER[7] bei Anwendung sehr

[1] K. SCHREBER, WIED. Ann. **36**. 662. 1889. — [2] H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. **3**. 110. — [3] H. v. HELMHOLTZ, ibid. **3**. 100. — [4] A. CROVA, Ann. Chim. Phys. (3) **68**. 413. 1863. — [5] C. FROMME, WIED. Ann. **33**. 80. 1888; **38**. 362. 1889; **39**. 187. 1890. — [6] F. RICHARZ, ibid. **39**. 67. 1890. — [7] K. R. KOCH u. A. WÜLLNER, ibid. **45**. 759. 1892; **52**. 691. 1894.

hoher elektrolysierender Kräfte. Sie fanden, daß an kleinen Drahtelektroden die scheinbare Polarisation mit wachsender Stromstärke erheblich zunimmt. Diese scheinbare Polarisation besteht aber, wie RICHARZ behauptet hatte, aus einer wahren Polarisation (elektromotorischen Kraft) und einem Übergangswiderstand. Die Polarisation selbst ist nicht abhängig von der Länge der Spitzen und fast nicht abhängig von der Konzentration der Schwefelsäurelösung. Sie hat den Wert 3,79 Volt. Der Übergangswiderstand ist unabhängig von der Stromstärke, aber abhängig von der Lösung und der Länge der Drahtelektroden. Jedoch gelten diese Sätze nur bis zu einer gewissen Stromstärke, die von der Länge der Elektrodenspitzen abhängt. Wird die elektromotorische Kraft des polarisierenden Stromes und daher die Stromstärke über diese Grenze hinaus vergrößert, so wächst plötzlich die Polarisation an der kleineren Elektrode sehr bedeutend und es wird dadurch der Strom sehr schwach. Diese Erscheinung, die schon von RICHARZ beobachtet wurde, wird der Stromumschlag genannt. Mit weiter wachsender primärer elektromotorischer Kraft nimmt der Reststrom nicht zu, sondern es vergrößert sich die Polarisation in demselben Maße. Nach Auftreten des Reststromes wird die Anode rasch verzehrt, sie gerät in lebhaftes Glühen und spaltet sich zuweilen. An der Kathode zeigt sich eine in bläulich-weißem Lichte leuchtende Gashülle, welche allmählich die ganze Kathode einhüllt. Jedoch bleibt die Kathode unversehrt. Auch Zinkelektroden in Zinksulfat, Kupferelektroden in Kupfersulfat zeigen ähnliche Erscheinungen. Solche sind auch von BRAUN[1] an Elektroden von Aluminium, Zink und Magnesium beobachtet worden.

RICHARZ[2] hatte beim Durchgang polarisierender Ströme durch dünne Drahtelektroden Intensitätsschwankungen beobachtet, die er bei stärkeren Strömen an Schwankungen der Galvanometernadel, bei schwächeren an einem fortwährenden Rauschen in einem parallel geschalteten Telephon bemerkte.

WEHNELT[3], welcher ähnliche Beobachtungen an einer Zersetzungszelle mit einer Bleiplatte und einer dünnen Platinspitze als Elektroden machte, benutzte diese Stromschwankungen, um in der sekundären Rolle eines Induktoriums sehr kräftige Ströme zu induzieren. Über die weiteren Untersuchungen des von ihm angegebenen elektrolytischen Stromunterbrechers vgl. Kapitel „Induktion".

§ 7. Die Änderung, welche der Widerstand einer elektrolytischen Zelle durch Stromdurchgang erfährt, ist in der Regel nicht bedeutend. E. COHN[4] hat für Platin in verdünnter Schwefelsäure gefunden, daß die Polarisation durch Wasserstoff den Widerstand etwas vergrößert, die durch Sauerstoff denselben etwas verkleinert, daß beide Änderungen sehr gering sind und sich nahezu aufheben. Weitere Beobachtungen hat STREINTZ[5] gemacht. Beträchtliche Änderungen erfährt natürlich der Widerstand, wenn schlecht leitende, feste oder gasförmige Schichten entstehen, wie dies insbesondere bei höheren Stromdichten vorkommt und von RICHARZ[6] beobachtet worden ist.

II. Messungsmethoden.

§ 8. Es sind zahlreiche Bestimmungen sowohl elektromotorischer Gegenkräfte A — Polarisation während Durchgang des Primärstromes — als auch der elektromotorischen Kraft der Polarisation B — Polarisation bei ausgeschalteter Primärspannung — ausgeführt worden. Die Methoden, die zu Bestimmungen der ersten Art benutzt wurden, gründen sich auf die Gleichung

$$E - A = JR \quad ,$$

[1] F. BRAUN, WIED. Ann. **65**. 361. — [2] F. RICHARZ, ibid. **39**. 67. 1890. — [3] A. WEHNELT, WIED. Ann. **68**. 233. 1899. — [4] E. COHN, ibid. **13**. 665. 1881. — [5] F. STREINTZ, Sitzber. d. Wiener Akad. d. Wiss. **104**. II. 834. 1895. — [6] F. RICHARZ, WIED. Ann. **39**. 201. 1890.

wobei E die elektrolysierende Kraft, J die Stromstärke, R den Gesamtwiderstand bezeichnen. Statt die Größen E, J, R direkt zu messen, sind auch verschiedene Kombinationen[1] angewendet worden. Wheatstone, Daniell u. a. schalten die Zersetzungszelle aus, und um die Stromstärke unverändert zu erhalten, einen Wiederstand r zu und bestimmen dann

$$A = E\frac{r}{R} \quad .$$

Nach F. Neumann[2] kann die Gegenkraft, der Widerstand der Zersetzungszelle W und ein eventuell vorhandener Übergangswiderstand w bestimmt werden. Er benutzt ein Differentialgalvanometer, in dessen einen Zweig ein justierbarer Widerstand r, im anderen die Zelle mit dem Widerstand $W + w$ geschaltet wird. Der unverzweigte Strom J wird in einem Galvanometer gemessen, und als Bedingung für die Ruhelage im Differentialgalvanometer folgt

$$r - \frac{2A}{J} = W + w \quad .$$

Durch Variieren von r und W (Zusammenschieben der Elektroden) können w, W und A bestimmt werden. Bei der von Fuchs[3] angegebenen Methode wird außer den beiden Elektroden, durch welche der elektrolysierende Strom fließt, noch eine dritte verwendet, welche sich in einem gesonderten Gefäß befindet, das mit der Zersetzungszelle durch einen Heber kommuniziert. Diese Hilfselektrode soll vom elektrolisierenden Strome nicht durchflossen werden, ihre Potentialdifferenz gegen die sie umgebende Flüssigkeit unverändert bleiben. Sie wird mit dem einen, diejenige Elektrode, deren Polarisation untersucht werden soll, mit dem anderen Paare eines Quadrantenelektrometers verbunden. Eine ähnliche Methode hat Branly[4] angegeben.

Jahn[5] hat elektromotorische Gegenkräfte direkt durch Messung der von der Zersetzungszelle konsumierten Arbeit bestimmt. Bei diesen Versuchen befand sich die primäre Batterie in einem Eiskalorimeter und es wurde die in demselben abgegebene Wärme beobachtet, wenn der Strom einmal mittels unpolarisierbarer, das andere Mal mittels polarisierbarer Elektroden durch den Elektrolyten geleitet wurde.

Bei den Messungen der zweiten Art (B) ist die elektromotorische Kraft der Zersetzungszelle nach Ausschaltung der primären Batterie zu bestimmen. Die Bestimmung selbst kann nach denselben Methoden ausgeführt werden, welche zur Messung elektromotorischer Kräfte überhaupt dienen, nur ist es wegen des raschen zeitlichen Verfalles der Polarisation wesentlich, daß die Messung möglichst bald nach der Ausschaltung vollendet ist. Um die erforderliche Umschaltung schnell auszuführen, sind verschiedene Vorrichtungen angewendet worden. Konstruktionen ähnlich der Pohlschen Wippe haben Siemens[6], Poggendorff[7], Müller[8], Beetz[9] u. a. angegeben. Andere Unterbrecher sind von Felici[10], Naccari[11], Crova[12] und Bernstein[13] benutzt worden. Häufig wurde die Umschaltung nicht bloß einmal vorgenommen, sondern nach kurzen gleichen Zeiten oftmals wiederholt und elektromagnetisch angeregte Stimmgabeln und Saitenunterbrecher hierzu

---

[1] G. Wiedemann, Elektrizität p. 667 ff. 1883. — [2] F. Neumann, mitgeteilt von H. Wild, Vierteljahrsschr. Zürich **7.** 213. 1857. — [3] F. Fuchs, Pogg. Ann. **156.** 158. 1875. Zur Fuchsschen Methode vgl. G. Guglielmo, Beibl. **6.** 295 und F. Streintz, Wied. Ann. **32.** 116. 1887. — [4] E. Branly, C. R. **14.** 528. 1872. — [5] H. Jahn, Ztschr. f. phys. Chem. **18.** 399. 1895; **26.** 385. 1898; **29.** 77. 1899. — [6] W. Siemens, siehe G. Wiedemann, Elektrizität **2.** 648. 1883. — [7] J. C. Poggendorff, Pogg. Ann. **61.** 586. 1844. — [8] O. Müller, Fortschritte der Physik 1849. p. 356. — [9] W. Beetz, Pogg. Ann. **79.** 108. 1850. — [10] R. Felici, Nuov. Cim. (2) **12.** 115. 1874. — [11] A. Naccari, ibid. (2) **11.** 249. 1874. — [12] A. Crova, Ann. Chim. Phys. (3) **68.** 440. 1863. — [13] J. Bernstein, Pogg. Ann. **142.** 54. 1871.

benutzt. In dieser Weise haben JAHN[1], STREINTZ[2] u. a. beobachtet. RICHARZ[3] benutzte einen Pendelunterbrecher. Eine Kritik der verschiedenen Methoden gibt PIRANI.[4]

Aus dem Mitgeteilten geht wohl hervor, daß es bestimmte Maximalwerte der Polarisation nicht gibt. Wenn gleichwohl namentlich in älteren Arbeiten solche aufgesucht und für dieselben auch bestimmte Werte angegeben wurden, so ist das dem Umstand zuzuschreiben, daß die Polarisation mit wachsender Stromstärke, anfänglich schnell, später langsam zunimmt, und daß die Werte derselben während der weiteren langsamen Zunahme als Maximalwerte angesehen wurden. Numerische Angaben derselben können immerhin praktisch von Nutzen sein und sind deshalb in die folgende Zusammenstellung aufgenommen worden.

III. Resultate der Messungen.

Platin.

§ 9. Für blanke Platinplatten sind folgende Werte als Maxima angegeben worden.

Beobachter	1 Daniell = 1		
	Gesamte Polarisation	Wasserstoff polarisiert	Sauerstoff polarisiert
WHEATSTONE[5] . .	2,33	—	—
DANIELL[6]	2,58	—	—
BUFF[7]	2,56	—	—
SVANBERG[8]. . . .	2,14—2,44	1,15	1,16
POGGENDORFF[9] . .	2,32	1,16	1,16
BEETZ[10].	—	1,15	—
GAUGAIN[11]. . . .	1,95	1,08	0,88
RAOULT[12]	2,09	0,95	1,15
FROMM[13]	1,94—4,91	1,372	—
HALLOCK[14]. . . .	1,95	—	—
PIRANI[15]	2,21—2,29	—	—

Platinierte Platinelektroden geben erheblich niedrigere Werte für die elektromotorischen Gegenkräfte als blanke (vgl. G. WIEDEMANN, Elektrizität **2.** 696).

STREINTZ[16] findet für die Einzelpolarisationen bei verschiedenen polarisierenden Kräften die folgenden Werte:

Polarisierende Kraft in Volt	Pt_O | Pt	Pt_H | Pt
1,12	0,65	0,47
2,2	1,02	0,90
3,3	1,08	0,90
4,4	1,90	0,90
7,7	0,95	0,93

[1] H. JAHN, WIED. Ann. **28.** 498. 1886. — [2] F. STREINTZ, ibid. **32.** 116. 1887. — [3] F. RICHARZ, ibid. **39.** 201. 1890. — [4] E. PIRANI, ibid. **21.** 64. 1884. — [5] CH. WHEATSTONE, POGG. Ann. **62.** 521. 1844. — [6] L. DANIELL, ibid. **60.** 387. 1843. — [7] H. BUFF, ibid. **130.** 342. 1867. — [8] SVANBERG, ibid. **73.** 301. 1848. — [9] J. C. POGGENDORFF, ibid. **70.** 179. 1847. — [10] W. BEETZ, ibid. **78.** 41. 1849. — [11] A. GAUGAIN, C. R. **41.** 116. 1855; **65.** 462. 1867. — [12] F. RAOULT, Ann. Chim. Phys. (4) **2.** 365. 1864. — [13] C. FROMME, WIED. Ann. **12.** 399. 1879. — [14] W. HALLOCK, ibid. **16.** 56. 1882. — [15] PIRANI, l. c. — [16] F. STREINTZ, WIED. Ann. **33.** 470. 1888.

Nach RICHARZ[1] erreicht die Polarisation von Platindrähten auch bei kleiner Oberfläche keine höheren Werte als etwa 2,5 Daniell.

KOCH und WÜLLNER[2] fanden ihre Beobachtungen in vier Schwefelsäurelösungen von 10—42 % Gehalt in guter Übereinstimmung mit der CROVAschen Gleichung und Polarisationswerte bis zu 3,5 Volt. In 1 % Schwefelsäure ergab sich eine lineare Abhängigkeit von der Stromstärke, und für den stärksten Primärstrom eine Polarisation von 4,02 Volt.

ROSZKOWSKI[3] untersuchte die kathodische Polarisation von platinierten, mit Platingrau bedeckten und polierten Platinelektroden und fand, daß bei den zwei ersteren die Polarisation proportional mit der polarisierenden Kraft wächst. Die polierten Elektroden verhielten sich minder regelmäßig. Zerkratzen derselben ändert die Polarisation nicht merklich.

Aluminium.

Die Polarisation eines Voltameters mit Aluminiumplatten Al_O gegen Al_H ist nach TAIT[4] 1,09—5,20 und ändert sich sehr rasch.

BEETZ[5] hat die Polarisation des Aluminiums ausführlich untersucht und fand die Wasserstoffpolarisation ziemlich gering = 0,47 Daniell im Maximum, während die Sauerstoffpolarisation Werte über 5 Daniell erreicht und sehr rasch veränderlich ist. Eine ausführliche Untersuchung hat auch F. STREINTZ[6] angestellt. Seine Resultate sind in folgender Tabelle enthalten. STREINTZ[7] schreibt der schlechtleitenden Schicht an der Anode eine kondensatorische Wirkung zu.

Polarisierende Kraft in Volt	Al_O | Al	Al | Al_H	Polarisierende Kraft in Volt	Al_O | Al	Al | Al_H
1,1	0,79	0,02	7,7	5,21	0,10
2,2	1,60	0,03	9,9	6,40	0,08
3,3	2,40	0,07	12,1	7,42	0,08
4,4	3,10	0,22	19,2	13,52	0,20
5,5	4,17	0,15	28,8	17,00	0,15

GRAETZ[8] fand beim Aluminium Gegenkräfte bis zu 22 Volt, die wesentlich von der Polarisation der Anode herrühren und benutzte dieses Verhalten zur Konstruktion einer Zelle, mittels welcher Wechselstrom in Gleichstrom verwandelt werden kann. Wird nämlich als zweite Elektrode Kohle benutzt, so entstehen bedeutende Gegenkräfte nur bei der Stromrichtung, bei welcher Aluminium Anode ist, in der entgegengesetzten Richtung aber geht der Strom wesentlich ungeschwächt durch. Als Elektrolyt kann zweckmäßig verdünnte Schwefelsäure oder Alaunlösung gebraucht werden.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei Chrom, Magnesium und anderen Elektroden beobachtet worden und es sind zahlreiche Angaben für elektrolytische Gleichrichter von Wechselstrom gemacht und zum Teil auch praktisch benutzt worden (vgl. Jahrbuch für Elektrochemie 1897 u. s. f).

Eisen.

Die Polarisation des Eisens wurde von VOGEL[9] nach der FUCHSschen Methode bestimmt und anodisch und kathodisch polarisierte Eisenplatten gegen Zink in Zinksulfat untersucht. Er fand folgende Werte.

[1] F. RICHARZ, WIED. Ann. **39.** 201. 1890. — [2] K. R. KOCH u. A. WÜLLNER, ibid. **45.** 475. 759. 1892. — [3] J. ROSZKOWSKY, Ztschr. f. phys. Chem. **15.** 267. 1894. — [4] P. G. TAIT, Phil. Mag. (4) **3.** 243. 1869. — [5] W. BEETZ, POGG. Ann. **156.** 456. 1873; s. a. A. KRIEG, EXNERS Rep. **21.** 805. 1885. — [6] F. STREINTZ, WIED. Ann. **32.** 125. 1887. — [7] F. STREINTZ, ibid. **34.** 751. 1888. — [8] L. GRAETZ, ibid. **62.** 323. 1897. — [9] E. VOGEL, ibid. **55.** 610. 1895.

Eisen in Eisensulfat.

Polarisierender Strom	Anodische Polarisation	Kathodische Polarisation	Polarisierender Strom	Anodische Polarisation	Kathodische Polarisation
0,014	0,14	0,08	0,560	0,36	0,26
0,028	0,21	0,12	0,840	0,37	0,27
0,040	0,30	0,22	1,120	0,37	0,27
0,280	0,34	0,24			

Ähnliche Zahlen ergaben sich in 5 %iger Schwefelsäure.

Eisendrähte in verdünnter Schwefelsäure zeigen zunächst normale Polarisierung, der mit Sauerstoff beladene Draht wird negativ. Bei längerem Schlusse der polarisierenden Kette wird die Polarisation anormal, der mit Sauerstoff beladene Draht wird positiv. Bei noch längerem Schlusse wird die Polarisation wieder normal, der Eisendraht erscheint aber ganz blank metallisch.[1] Man nennt die Erscheinung, die der Draht jetzt bietet, Passivität des Eisens. Der Name kommt daher, daß ein solcher passiver Eisendraht nicht imstande ist, aus Kupfervitriollösung das Kupfer abzuscheiden.[2] Man hat die Passivität des Eisens auf die Bildung einer Oxydhaut zurückgeführt. Hittorf[3], welcher ein ähnliches Verhalten beim Chrom beobachtet hat, hält diese Erklärung nicht für zureichend und hat die Ansicht ausgesprochen, daß es sich dabei um Bildung einer neuen Eisenmodifikation handle. Es sind über diesen Gegenstand zahlreiche weitere Arbeiten veröffentlicht worden, die indes noch keine Entscheidung gebracht haben.

Gold.

Für die Wasserstoffpolarisation von Gold fand Raoult[4] 0,99 Daniell. Für die Sauerstoffpolarisation desselben fand er 1,20 Daniell. Fromme[5] fand für Au_H 1,359 Daniell. Die Einzelpolarisationen sind von Fromme (l. c.) und F. Streintz[6] gemessen worden. Letzterer fand:

Polarisierende Kraft in Volt	$Au_O \mid Au$	$Au \mid Au_H$
1,08	0,78	0,30
2,22	1,25	0,82
3,30	1,22	0,95
5,5	1,16	0,44

Kohle.

Für die Sauerstoffpolarisation fand Raoult[7] den Wert 1,10 Daniell. Für die Wasserstoffpolarisation der Kohle fand Fromme[8] den Wert 1,193 Daniell.

Beetz[9] fand für $C_H \mid C$ den Wert 1,09 Daniell.
„ „ „ $C \mid C_O$ „ „ 1,05 „ .

Hallock[10] fand $C_H \mid C_O$ 1,93.

1 W. Beetz, Pogg. Ann. 13. 415. 1844. — 2 Über andere Mittel, Eisen passiv zu machen und über weitere Eigenschaften des passiven Eisens siehe G. Wiedemann, Elektrizität 2. 810 ff. — 3 W. Hittorf, Ztschr. f. phys. Chem. 34. 385. 1900. — 4 F. Raoult, Ann. Chim. Phys. (4) 2. 365. 1864. — 5 C. Fromme, Wied. Ann. 12. 399. 1881. — 6 F. Streintz, ibid. 33. 467. 1888. — 7 F. Raoult, Ann. Chim. Phys. (4) 2. 365. 1864. — 8 C. Fromme, Wied. Ann. 12. 399. 1881. — 9 W. Beetz, ibid. 5. 1. 1878. — 10 W. Hallock, ibid. 16. 74. 1882.

Kobalt und Nickel

sind von E. VOGEL[1] untersucht worden. Es wurden während des Stromdurchganges die Potentialdifferenzen gegen Zink in Zinksulfat gemessen. In der folgenden Tabelle sind die gewonnenen Resultate mitgeteilt:

Kobalt in Kobaltsulfat.

Polarisierender Strom	Anodische Polarisation	Kathodische Polarisation
0,014	0,88	0,27
0,028	0,45	0,37
0,140	0,78	0,61
0,280	1,06	0,86
0,560	1,31	1,06
0,840	1,33	1,13
1,120	1,35	1,14
1,400	1,36	1,14

Nickel in Nickelsulfat.

Polarisierender Strom	Anodische Polarisation	Kathodische Polarisation
0,006	0,46	0,35
0,014	0,91	0,65
0,028	1,45	0,70
0,056	1,65	0,77
0,140	1,77	0,94
0,280	1,84	1,13
0,560	1,91	1,32
0,840	1,95	1,43
1,120	1,96	1,45
1,400	1,96	1,46

Sowohl Nickel als Kobalt zeigen in 5 %iger Schwefelsäure kleinere Polarisationen als in den Lösungen der Sulfate.

Als maximale Werte werden angegeben:

	Anode	Kathode	Gesamtpolarisation
Nickel in Nickelsulfat ($^1/_1$ Normallösung) . . .	1,96	1,46	3,42
Nickel in Nickelsulfat ($^1/_{10}$ Normallösung) . . .	1,94	1,42	3,36
Nickel in galvanoplastischer Lösung I	1,55	1,22	2,77
Nickel in galvanoplastischer Lösung II	1,59	1,27	2,86
Nickel in 5 %iger Schwefelsäure	1,22	1,07	2,29
Nickel in 2 %iger Schwefelsäure	1,08	0,95	2,03
Kobalt in Kobaltsulfat ($^1/_2$ Normallösung) . . .	1,36	1,14	2,50
Kobalt in Kobaltsulfat ($^1/_{10}$ Normallösung). . .	1,34	1,11	2,45
Kobalt in 5 %iger Schwefelsäure	0,99	0,84	1,83
Kobalt in 2 %iger Schwefelsäure	0,98	0,81	1,79

Kupfer.

Für Kupferplatten in Schwefelsäure fand SVANBERG[2] das Maximum der Polarisation

bei blanker Oberfläche 0,79 Daniell

bei körniger Oberfläche 0,52 Daniell.

BUFF[3] fand für Kupferptatten in Kupfersulfat dasMaximum zu 0,523 Daniell.

RAOULT[4] bestimmte die Wasserstoffpolarisation von Kupfer = 0,42 Daniell, FROMME[5] dagegen diese viel geringer nämlich 0,033 Daniell.

Palladium.

Die Polarisation

$Pd_O - Pd_H$ ist nach TAIT[6] 1,50 — 1,81 Daniell

$Pd_O - Pd_H$ „ „ „ 1,60 — 1,91 „ .

---

[1] E. VOGEL, WIED. Ann. **55**. 610. 1895. — [2] SVANBERG, POGG. Ann. **73**. 304. 1844. — [3] H. BUFF, ibid. **73**. 497. 1848. — [4] F. RAOULT, Ann. Chim. Phys. (4) **2**. 368. 1864. — [5] C. FROMME, WIED. Ann. **12**. 399. 1881. — [6] P. G. TAIT, Phil. Mag. (4) **38**. 243. 1869.

BEETZ[1] fand die Wasserstoffpolarisation des Palladiums 0,59 Daniell.
Die Sauerstoffpolarisation ca. 1,83 — 1,87.

PARNELL[2] fand für Pd_O = 0,73 Daniell. Die Einzelpolarisationen sind von FROMME (l. c.) und STREINTZ[3] gemessen worden. Letzterer fand:

Polarisierende Kraft in Volt	Pd_O | Pd	Pd | Pd_H
1,10	0,78	0,82
2,30	1,10	0,78
3,3	1,36	0,76
5,5	1,04	0,78

Quecksilber, Amalgame und WOODsche Legierung.

Für die Wasserstoffpolarisation von Quecksilber fand RAOULT[4] den Wert 1,09 Daniell.

Die Polarisation bei verschieden großen polarisierenden Kräften hat F. STREINTZ[5] gemessen.

Es ergab sich:

Polarisierende Kraft in Volt	Hg_O | Hg	Hg | Hg_H
1,1	0,20	0,91
2,2	0,43	1,40
3,3	0,46	1,45
4,4	0,90	1,45
5,5	0,73	1,43

ROSZKOWSKI[6] hat Quecksilber, Zink, Blei und Kupferamalgam kathodisch polarisiert und fand die Polarisation den polarisierenden Kräften proportional. Die Polarisation der WOODschen Legierung zeigte beim Schmelz- bezw. Erstarrungspunkte keine Unstetigkeit.

Weitere Beobachtungen vgl. Kapitel „Kapillarelektrometer".

Silber.

Für die Wasserstoffpolarisation des Silbers fand FROMME[7] den Wert 1,055 Daniell.

F. STREINTZ[8] fand bei verschiedenen polarisierenden Kräften folgende Polarisationen.

Polarisierende Kraft in Volt	Ag_O | Ag	Ag | Ag_H	Polarisierende Kraft in Volt	Ag_O | Ag	Ag | Ag_H
1,1	0,17	0,53	5,5	1,36	0,78
2,2	0,19	0,96	7,7	1,44	0,68
3,3	1,26	0,84	9,9	1,37	0,96

ROSZKOWSKI[9] untersuchte die kathodische Polarisation von Feinsilberelektroden poliert und galvanisch versilbert und fand mit der polarisierenden Kraft proportional wachsende Polarisation.

[1] W. BEETZ, WIEL. Ann. **5**. 1. 1878. — [2] PARNELL, Phil. Mag. (4) **39**. 52. 1869. — [3] F. STREINTZ, WIED. Ann. **33**. 470. 1888. — [4] F. RAOULT, Ann. Chim. Phys. (4) **2**. 365. 1864. — [5] F. STREINTZ, WIED. Ann. **33**. 465. 1882. — [6] J. ROSZKOWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **15**. 305. — [7] C. FROMME, WIED. Ann. **12**. 399. 1881. — [8] F. STREINTZ, ibid. **32**. 128. 1888. — [9] J. ROSZKOWSKI, Ztschr. f. phys. Chem. **15**. 267.

Die versilberten Elektroden zeigen kleinere Werte als die polierten, Zerkratzen der letzteren hat keinen merklichen Einfluß.

Zink.

Bei Zinkplatten fand POGGENDORFF[1] das Maximum der Wasserstoffpolarisation = 0,37 Daniell.

Für amalgamierte Zinkplatten fand BUFF[2] das Maximum der Wasserstoffpolarisation

in verdünnter Schwefelsäure 0,202 Daniell,
in Zinksulfatlösung 0,109 Daniell.

Polarisation durch Chlor, Brom, Jod und andere Substanzen.

Die Polarisation durch Chlor, Brom, Jod u. s. w. wurde zuerst von LENZ und SAWELJEFF[3] bestimmt, jedoch mit unreinen Substanzen. BEETZ[4] wandte reine Substanzen an und fand folgende Zahlen.

1. Zwei Platinplatten in konzentrierter Salzsäure

$$Pt_H + Pt_{Cl} = 133 \quad .$$

Platin (negativ) in Salzsäure, Zink (positiv) in Schwefelsäure

$$Pt_H = 0,87 \quad , \qquad Pt_{Cl} = 0,46 \quad .$$

2. Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in HCl

$$Pt_{Cl} = 0,48 \quad .$$

3. Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in NaCl-Lösung

$$Pt_{Cl} = 0,50 \quad .$$

4. Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in KCl-Lösung

$$Pt_{Cl} = 0,52 \quad .$$

5. Kupfer (negativ) in $CuSO_4$, Platin in BrK oder BrNa

$$Pt_{Br} = 0,33 \quad .$$

6. Kupfer (negativ in $CuSO_4$, Platin in JK-Lösung

$$Pt_Y = 0,171 \quad .$$

Die Polarisation von Platin mit Chlor und Wasserstoff hat auch MACALUSO[5], andere Lösungen haben HALLOCK[6] und JAHN[7] untersucht.

Polarisation in festen und geschmolzenen Salzen.

Die Polarisation in festen oder geschmolzenen Substanzen statt in Lösungen ist zum ersten Male von BUFF[8] beim Glase gezeigt worden, welcher an Quecksilberelektroden bei verschiedenen Temperaturen folgende Polarisationen fand:

Temperatur	205	250	350°
Polarisation	4,04	2,124	0,659 Volt.

---

[1] J. C. POGGENDORFF, POGG. Ann. **67**. 532. 1846. — [2] H. BUFF, ibid. **73**. 497. 1846. — [3] R. LENZ u. SAWELJEFF, ibid. **67**. 493. 1846. — [4] W. BEETZ, ibid. **90**. 42. 1853. — [5] D. MACALUSO, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1873. p. 306. — [6] W. HALLOCK, WIED. Ann. **16**. 73. 1882. — [7] H. JAHN, ibid. **28**. 498. 1886. — [8] H. BUFF, Ann. Chem. u. Pharm. **90**. 264. 1854.

Ähnliche Versuche sind von BEETZ[1] angestellt worden. Die große Schwächung des Stromes beim Durchgang durch Glas rührt nach WARBURG[2] nicht von der Polarisation, sondern von einem sehr großen Übergangswiderstand her.

Beobachtungen über Polarisation von festen und geschmolzenen Salzen haben zuerst BRAUN[3] und KOHLRAUSCH[4] angestellt. Später wurden Versuche darüber von POINCARÉ[5] ausgeführt. Silberdrähte in geschmolzenem salpetersauren Natron haben bei 330° das Maximum der Polarisation von 0,33 Volts, die Polarisation nimmt dann ab, ist bei 440° nur noch 0,1 Volt und bei der Zersetzungstemperatur des Salzes (470°) nahe Null.

Ähnliche Resultate ergaben sich in KNO_3, NH_4NO_3KClO und $NaClO_2$.

Bei Golddrähten sind die Resultate nicht so regelmäßig.

SINGER[6] fand, wie POINCARÉ, daß bei hohen Temperaturen (Dissoziationspunkt) die Polarisation vollständig verschwindet. GOCKEL[7] untersuchte die Änderung der Polarisation von Kohleelektroden in verschiedenen Salzen mit der Stromstärke und fand, daß sich dieselbe durch die Formel (vgl. § 12)

$$B = a + b \log J$$

sehr gut darstellen ließ.

IV. Theorie der Polarisation.

§ 10. Werden kleinere elektromotorische Kräfte durch eine elektrolytische Zelle geschlossen, so erreicht die Polarisation sehr annähernd den Wert der primären Kraft und die Intensität des durchgehenden Stromes wird sehr klein. Dies zeigen z. B. Versuche von F. EXNER[8], bei welchen durch eine Thermosäule mit veränderlicher Elementenzahl polarisiert und mittels einer Wippe die Polarisation an einem Quadrantenelektrometer beobachtet wurde. Schließt man dann die polarisierte Zelle, so erhält man den Polarisationsstrom, der meist nach ganz kurzer Zeit verschwindet. In diesem Verhalten zeigt die polarisierte Zelle eine gewisse Analogie mit einem Kondensator von großer Kapazität und schlecht isolierendem Dielektrikum. Auch Erscheinungen, ähnlich denen des Rückstandes bei solchen Kondensatoren finden sich bei polarisierten Zellen, indem diese, wenn sie nach einer Entladung durch eine Zeit isoliert gehalten werden, sich neuerdings geladen erweisen und einen Polarisationsstrom zu liefern imstande sind. Zuerst hat VARLEY[9] die polarisierte Zelle als ein System von zwei Kondensatoren betrachtet, deren Belegungen die Elektroden und der Elektrolyt, die Gase in den Grenzflächen aber das isolierende Dielektrikum sein sollten. Durch Arbeiten von HERWIG[10], COLLEY[11] u. a. wurde diese Analogie weiter verfolgt und zum Teil modifiziert. Es stellte sich indes bald heraus, daß zwischen der Ladung der Zelle und der polarisierenden Kraft keine Proportionalität bestehe, daß vielmehr die Kapazität des supponierten Kondensators sich mit der polarisierenden Kraft veränderte. BLONDLOT[12] hat versucht, den Einfluß der spontanen Depolarisation zu eliminieren und die „wahre" Ladung, d. h. diejenige, welche ohne Depolarisation stattfinden würde, zu bestimmen. Aber auch der Zuwachs dieser wahren Ladung ist dem der polarisierenden Kraft nicht proportional, vielmehr wächst das Verhältnis beider mit wachsender polarisierender Kraft erst langsam, dann schneller. Den Wert dieses Verhältnisses für verschwindende Polarisation

[1] W. BEETZ, POGG. Ann. **92.** 432. 1854. — [2] E. WARBURG, WIED. Ann. **21.** 622. 1884. — [3] F. BRAUN, ibid. **17.** 620. 1882. — [4] W. KOHLRAUSCH, ibid. **17.** 622. 1882. — [5] L. POINCARÉ, C. R. **110.** 920. 1890. — [6] O. SINGER, Beibl. **22.** 338. — [7] A. GOCKEL, Ztschr. f. phys. Chem. **34.** 529. 1900. — [8] F. EXNER, WIED. Ann. **5.** 388; **6.** 336. — [9] G. F. VARLEY, Phil. Trans. **161.** 129. 1872. — [10] H. HERWIG, WIED. Ann. **2.** 566. 1867. — [11] R. COLLEY, ibid. **7.** 206. 1879. — [12] H. BLONDLOT, C. R. **89.** 148. 1879; Beibl. **3.** 805; **5.** 532.

nennt BLONDLOT Initialkapazität und hat für dieselbe verschiedene Regelmäßigkeiten angegeben. Weitere Untersuchungen ähnlicher Art sind von BARTOLI[1], BOUTY[2] u. a. durchgeführt worden.

§ 11. Das Unzulängliche der Auffassung einer Polarisationszelle als eine Art Kondensator ist namentlich von H. v. HELMHOLTZ[3] hervorgehoben worden. Nach dieser Auffassung müßte nämlich der Zustand der polarisierten Zelle als ein neuer Gleichgewichtszustand betrachtet werden, den die Zersetzungszelle unter dem Einfluß der Elektrisierung der Elektroden zustrebt und der, wenn die in den Elektroden angehäufte Elektrizität sich entladen kann, wieder in den Zustand des elektrisch neutralen Gleichgewichts zurückkehrt. Da aber zur Herstellung eines veränderten Gleichgewichts in einem begrenzten System von Körpern, wie die Zersetzungszelle ist immer nur ein endlicher Betrag von Arbeit nötig ist, so kann die Herstellung der Polarisation immer nur einen Strom von endlicher Dauer geben, oder einen solchen, dessen Intensität sich asymptotisch der Null nähert und der polarisierende Strom könnte im ganzen nur ebensoviel Elektrizität in der einen Richtung strömen lassen, als der depolarisierende in der entgegengesetzten Richtung.

Die Versuche bei Ladung einer Zelle mit polarisierbaren Elektroden zeigen nun aber, daß der Ladestrom auch bei kleinen, elektrolysierenden Kräften niemals vollständig verschwindet, sondern nach längerer Zeit ein stationärer Zustand erreicht werden kann, in welchem ein Strom von endlicher, zuweilen durchaus nicht unbeträchtliche Stärke die Zelle durchsetzt. Besonders konstante und kräftige Ströme dieser Art erhielt HELMHOLTZ[4] mit der folgenden Anordnung. Zwei platinierte Glasplatten befinden sich übereinander nur durch einen dünnen Glasstreifen voneinander getrennt, und der enge kapillare Raum zwischen beiden ist mit dem Elektrolyten erfüllt. Wollte man die Analogie mit dem Kondensator aufrecht erhalten, so müßte man den Elektrolyten Reste metallischer Leitfähigkeit zuschreiben und das FARADAYsche Gesetz könnte nicht streng gültig sein.

HELMHOLTZ hat zunächst versucht, den Widerspruch zwischen der Kondensatortheorie und dem FARADAYschen Gesetz zu lösen, indem er annahm, daß die beobachteten andauernden Ströme durch Gase verursacht würden, welche im Elektrolyten und in den Elektroden vorhanden seien. Bei der Polarisation von Platin in verdünnter Schwefelsäure sollte z. B. anfänglich vorhandener Wasserstoff zur Anode diffundieren und mit dem dort angesammelten Sauerstoff Wasser bilden, während eine gleiche Menge Wasserstoff elektrolytisch an die Kathode geführt wird; anfänglich vorhandener Sauerstoff wird in entsprechender Weise wirken. Diesen Vorgang bezeichnete HELMHOLTZ elektrolytische Konvektion. In der Tat zeigten auch Versuche, daß ein Daniell verhältnismäßig kräftige Ströme andauernd durch eine Zelle sandte, die mit Sauerstoff beladen war, Wasserstoff erwies sich noch wirksamer. Wurde die Zelle möglichst von Gasresten befreit, so nahm die Intensität dieser Ströme ab. Gänzlich verschwanden dieselben jedoch niemals. Bei späteren Versuchen[5], bei welchen die Zelle auf das Vollkommenste von Gasen befreit wurde, zeigte immer ein genügend empfindliches Galvanometer dauernd den Durchgang von Strömen an.

Es muß daraus geschlossen werden, daß nicht bloß anfänglich in der Zelle enthaltene Gase, sondern auch die elektrolytisch an die Elektroden geführten wieder rückwärts zu diffundieren vermögen, die andere Elektrode erreichen und depolarisieren.

§ 12. Daß in Übereinstimmung mit dem FARADAYschen Gesetz auch beliebig kleine elektromotorische Kräfte andauernd Ströme durch eine Zersetzungs-

---

[1] A. BARTOLI, Beibl. 4. 794. 1880. — [2] E. BOUTY, Ann. Chim. Phys. (7) 3. 145. 1894. — [3] H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 1. 823. 1882. — [4] H. v. HELMHOLTZ, ibid. 3. 88. 1895. — [5] H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 3. 92.

zelle zu senden vermögen, zeigte folgende von HELMHOLTZ herrührende Betrachtung. Bei Durchgang von einem Coulomb durch verdünnte Schwefelsäure wird ein elektrochemisches Äquivalent Wasser zersetzt und der Gehalt des Elektrolyten an den Grenzflächen um die Äquivalentenmenge von Wasserstoff bezw. Sauerstoff vermehrt. Wenn die Elektrolyse umkehrbar vor sich geht, so ist dieser Vorgang genau invers zu demjenigen, welcher bei Stromschluß sich in einer Gaskette vollzieht, die mit Wasserstoff und Sauerstoff beschickt ist, und welche in dem Artikel „Theorie der galvanischen Elemente", § 11, p. 819 berechnet worden ist.

Bezeichnen P_h und P_0 die Drucke, welche die Gase über den Flüssigkeiten haben müßten, damit die letzteren dieselben Gasgehalte wie in der elektrolytischen Zelle erhielten und P den Dampfdruck des Wassers über der Säurelösung, so erhält man durch Anwendung der Gleichung (38) (p. 822), wenn man setzt:

$$P_1 = P_h \quad , \qquad P_2 = P_0 \quad , \qquad E = A$$

und die Konstante

$$\frac{P'^{\frac{\mathfrak{m}}{\mu}}}{P_1'^{\frac{\mathfrak{m}_1}{\mu_1}} P_2'^{\frac{\mathfrak{m}_2}{\mu_2}}} = k$$

$$A = R\vartheta \log \frac{P_h^{\frac{\mathfrak{m}_1}{\mu_1}} P_0^{\frac{\mathfrak{m}_2}{\mu_2}}}{k \cdot P^{\frac{\mathfrak{m}}{\mu}}} \quad ,$$

wobei $\mathfrak{m}$, $\mathfrak{m}_1$, $\mathfrak{m}_2$ die elektrochemischen Äquivalente, μ, μ_1, μ_2 die Molekulargewichte von Wasser, Wasserstoff und Sauerstoff und R die allgemeine Gaskonstante in dem dort gebrauchten Maßsystem, in welchem die Arbeit in Voltcoulomb gemessen wird, bezeichnen.

Soll die Gaskonstante in C.G.S. ausgedrückt werden, so ist, wie das dort im § 1 erwähnt wurde, der Ausdruck für A mit 10^{-7} zu multiplizieren.

Bedeutet A_a den Wert von A für

$$P_h = P_0 = P_a \quad ,$$

so wird

$$A - A_a = 10^{-7} R\vartheta \log \left(\frac{P_h}{P_a}\right)^{\frac{\mathfrak{m}_1}{\mu_1}} \left(\frac{P_0}{P_a}\right)^{\frac{\mathfrak{m}_2}{\mu_2}}$$

oder wenn statt der allgemeinen Gaskonstanten die der einzelnen Gase R_h und R_0 eingeführt wird, also

$$R_h = \frac{R}{\mu_1} \quad \text{und} \quad R_0 = \frac{R}{\mu_2} \quad ,$$

so wird

$$A - A_a = 10^{-7} \vartheta \left[R_h \mathfrak{m}_1 \log \frac{P_h}{P_a} + R_0 \mathfrak{m}_2 \log \frac{P_0}{P_a} \right] \quad .$$

Drückt man schließlich die elektrochemischen Äquivalente von Wasserstoff und Sauerstoff durch das des Wassers aus und nennt das letztere η, die Atomgewichte aber α_h und α_0, so ist

$$\mathfrak{m}_1 = \eta \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_0} \quad \text{und} \quad \mathfrak{m}_2 = \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_0}$$

und man gelangt zu

$$A - A_a = 10^{-7} \vartheta \eta \left[R_h \frac{2\alpha_h}{2\alpha_h + \alpha_a} \log \frac{P_h}{P_a} + R_0 \frac{\alpha_0}{2\alpha_h + \alpha_a} \log \frac{P_0}{P_a} \right]$$

der von HELMHOLTZ abgeleiteten Gleichung. Bei dieser Berechnung wird bloß die Veränderung berücksichtigt, welche bei Stromdurchgang der Elektrolyt erfährt. Diejenige der Elektroden braucht nicht besonders in Rechnung gezogen zu werden.[1] Wird nämlich einer Grenzfläche die Menge δx Gas zugeführt und verteilt sich diese in der Weise, daß δx_1 vom Elektrolyten und δx_2 von der Elektrode aufgenommen wird, so beträgt der Zuwachs der freien Energie bei diesem Vorgang

$$\delta F = \frac{\partial F_1}{\partial x_1}\delta x_1 + \frac{\partial F_2}{\partial x_2}\delta x_2 \quad ,$$

wo die Indizes 1 und 2 sich auf den Elektrolyten und die Elektrode an der betrachteten Grenzfläche beziehen.

Da Elektrode und Elektrolyt koexistente Phasen mit demselben Bestandteil darstellen, so muß

$$\frac{\partial F_1}{\partial x_1} = \frac{\partial F_2}{\partial x_2}$$

sein, also auch

$$\delta F = \frac{\partial F_1}{\partial x_1}\delta x \quad ,$$

d. h. der Zuwachs der freien Energie berechnet sich so, als ob alles Gas vom Elektrolyten aufgenommen würde.

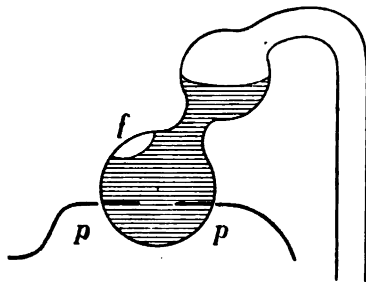
Wenn die Drucke der elektrolytisch entwickelten Gase P_H und P_O sehr klein werden, so kann A Null und sogar negativ werden. Das letztere bedeutet, daß im Wasser stabiles Gleichgewicht nur bei einem gewissen, minimalen Grade von Dissoziation möglich ist. Die elektrolytische Zersetzung des Wassers kann durch um so kleinere elektromotorische Kräfte bewirkt werden, je geringer die gelösten Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff sind und für die kleinste elektromotorische Kraft, welche gasfreies Wasser zersetzen kann, besteht keine andere untere Grenze als Null. Es wird demgemäß ein Konvektionsstrom niemals gänzlich fehlen, auch die schwächsten Kräfte werden einen solchen andauernd unterhalten, denn auch die kleinsten Mengen der an einer Elektrode abgeschiedenen Gase werden durch Diffusion zur anderen Elektrode gelangen, diese depolarisieren und damit den Durchgang des Batteriestromes veranlassen. Bei stärkeren Kräften nimmt der Gasgehalt zu und mit ihm, wie HELMHOLTZ gezeigt hat, die Intensität des Konvektionsstromes. Aus der Langsamkeit des Diffusionsprozesses erklärt es sich, daß es viele Tage dauern kann, ehe bei konstant gehaltener elektromotorischer Kraft der stationäre Zustand der Gaslösung und der Stromstärke erreicht wird. Auch erhellt, daß jede mechanische oder thermische Störung sich bemerkbar macht, weil sie die Ordnung der Flüssigkeitsschichten stört. Der Einfluß von Erschütterung der Elektroden ist von VORSSELMANN DE HEER[2], BEETZ[3] und HELMHOLTZ[4] untersucht worden. HELMHOLTZ bestimmte ferner die elektromotorische Kraft, bei welcher er das erste Aufsteigen von Gasbläschen beobachten konnte, zu 1,6447 Volt, indem er den entsprechenden Gasdruck $P_a = 1$ Atmosphäre annimmt, entspricht diese elektromotorische Kraft der Konstante A_a. Unter Benutzung des HENRYschen Absorptionsgesetzes und der BUNSENschen Koeffizienten berechnet er den Gasgehalt der Flüssigkeit für $A = 0$, d. h. die Menge Wasser, welche von selbst ohne Einfluß elektromotorischer Kräfte dissoziiert ist, zu

$$q = 1{,}6 \cdot 10^{-42} \text{ gr in cm}^3 \quad .$$[5]

---

[1] Vgl. dagegen H. JAHN u. O. SCHÖNROCK, Ztschr. f. phys. Chem. **16**. 45. 1895. — [2] VORSSELMANN DE HEER, POGG. Ann. **49**. 109. 1840. — [3] H. BEETZ, ibid. **79**. 98. 1850. — [4] H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. **1**. 899. — [5] H. v. HELMHOLTZ gibt irrtümlich $q = 0{,}2655 \cdot 10^{-36}$ an. Die obige Zahl ist von SOKOLOFF berechnet.

Die Blasenbildung hängt, wie HELMHOLTZ bemerkt, von vielen kleinen Zufälligkeiten ab und seine Versuche zeigen, daß man nicht darauf rechnen kann, durch solche Beobachtungen die Grenze der Wasserzersetzung zu erkennen. Die obigen numerischen Angaben stellen deswegen nur eine beiläufige Annäherung dar. Um die zur Wasserzersetzung bei bestimmtem Gasdrucke erforderliche elektromotorische Kraft zu bestimmen, wurde deshalb von ihm später die folgende Methode benutzt.[1] Die in Figur 279 abgebildete Zersetzungszelle, welche an eine Luftpumpe angeschmolzen ist, wird bei pp mit einer konstanten elektromotorischen Kraft verbunden. Die Bildung von neuem Gas kann an der Vergrößerung der bei f befindlichen Gasblase bemerkt werden. Es ergab sich, daß bei einem Gasdrucke von



Figur 279.

10 mm Wasser	eine elektromotorische Kraft von			1,64 —1,65	Volt
742 „ Quecksilber	„	„	„ „	1,775—1,78	„

zur Bildung neuer Gase erforderlich war.

Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit der abgeleiteten Formel. Befindet sich nämlich reines Knallgas über der Flüssigkeit und ist p der Druck desselben, also

$$P_h = \tfrac{2}{3} p \quad , \qquad P_o = \tfrac{1}{3} p \quad ,$$

so erhält man für den Unterschied der elektromotorischen Kräfte, welche den Knallgasdrucken p_1 und p_2 entsprechen

$$A_1 - A_2 = \frac{1}{6} 10^{-7} \eta R_h \vartheta \log \frac{p_1}{p_2} \quad .$$

Für die beobachteten Drucke

$$p_1 = 10 \text{ mm Wasser}, \qquad p_2 = 742 \text{ mm Quecksilber}$$

ergibt die Formel

$$A_1 - A_2 = 0{,}1305 \quad ,$$

während aus der Beobachtung

$$A_1 - A_2 = 0{,}13$$

folgt. Für die dissoziierte Menge des Wassers folgt aus diesen Beobachtungen

$$q = 5{,}4 \cdot 10^{-46} \text{ gr in cm}^3 \quad .$$

Setzt man die Gültigkeit des HENRYschen Gesetzes voraus, so wird die Konzentration h der Gaslösung an einer Elektrode dem Drucke p proportional und man hat

$$A = \alpha + \beta \log h \quad ,$$

wo α und β von h unabhängig sind.

Durch den Stromdurchgang und Diffusion erfährt h Änderungen und die letztere kann angenähert h proportional gesetzt werden. Die zeitliche Änderung von h wird dann

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \alpha_1 J - \beta_1 h \quad ,$$

[1] H. v. HELMHOLTZ, Wiss. Abh. 3. 267.

woraus für den stationären Zustand folgt

$$A = a + b \log J \quad ,$$

wo a und b Konstante bedeuten.

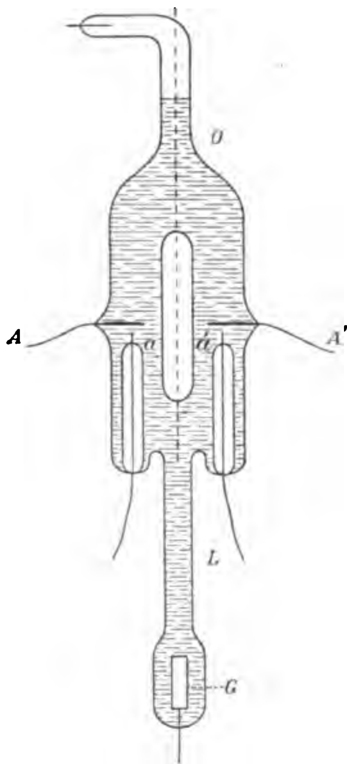
Diese Formel ist von JAHN und SCHÖNROCK[1] angegeben worden, welche sie in guter Übereinstimmung mit ihren Messungen fanden. Auch spätere Beobachtungen von JAHN[2] und die von GOCKEL[3] bei geschmolzenen Elektrolyten ließen sich durch dieselbe gut darstellen.

NERNST[4] stellt auf Grund der Betrachtungen, welche im Artikel „Theorie der galvanischen Elemente“, § 19, p. 833 mitgeteilt wurden, für die elektromotorische Gegenkraft die Formel

$$A = \frac{R\vartheta}{\mathfrak{a}}\left(\log\frac{C_1}{c_1} + \log\frac{C_2}{c_2}\right)$$

auf, wo C_1 und C_2 die Lösungstensionen, $\mathfrak{a}$ die Wertigkeit, c_1 und c_2 die Konzentrationen der Ionen an den Elektroden bezeichnen. Über den Inhalt der NERNSTschen Gleichung vgl. „Theorie der galvanischen Elemente“, § 24, p. 844.

§ 13. In ungemein sorgfältiger Weise hat SOKOLOFF[5] die von HELMHOLTZ entwickelten Anschauungen einer experimentellen Prüfung unterzogen. Zunächst führte er den experimentellen Nachweis für das Wegdiffundieren der Gase von den Elektroden. Dazu bediente er sich der folgenden Anordnungen. Das in Figur 280 dargestellte Voltameter hatte als Elektroden die Platinscheiben A und A' von 1 cm Durchmesser und 0,1 mm Dicke. Unter diesen Scheiben, ca. 0,5 mm entfernt, befinden sich die Spitzen a und a' 0,1 mm dicker Platindrähte. Das große zusammengerollte Platinblech G im unteren Teile des Apparats war zur Erde abgeleitet. Das Voltameter wurde, mit 10 %iger Schwefelsäure gefüllt, an eine Quecksilberpumpe angeschmolzen und während drei Wochen unter wiederholtem Erwärmen fortwährend ausgepumpt, bis innerhalb mehrerer Tage keine Druckzunahme mehr wahrnehmbar war.



Figur 280.

Sodann blieb das Voltameter durch vier Monate in sich selbst geschlossen alle Scheiben und Spitzen metallisch mit der Platte G verbunden. Wurden dann die Scheiben A und A' mit ganz kleinen Kräften polarisiert, so zeigte sich, daß bald nach Stromschluß auch die Potentiale der Spitzen a und a' sich zu ändern begannen und mit der Zeit sich denjenigen der Scheiben näherten. Wurde an die Scheiben A und A' eine elektromotorische Kraft von 0,005 Daniell angelegt, so erreichten schon 4—5 Stunden nach Stromschluß die Spitzen 75—78 % dieser Potentialdifferenz. Bei einer Potentialdifferenz von 0,002 an den Scheiben war 90 % derselben nach 4 Stunden an den Spitzen nachweisbar.

---

[1] H. JAHN u. O. SCHÖNROCK, Ztschr. f. phys. Chem. **16.** 45. 1895. — [2] H. JAHN, ibid. **26.** 385. 1898. — [3] A. GOCKEL, ibid. **34.** 529. 1900. — [4] W. NERNST, Theoret. Chemie p. 674. 3. Aufl. 1900. — [5] A. P. SOKOLOFF, WIED. Ann. **58.** 209. 1896.

Um den Wert der elektromotorischen Kraft zu bestimmen, welche unter einen gegebenen Knallgasdruck eben noch neues Gas entwickelt, benutzte SOKOLOFF eine Zersetzungszelle von ca. 100 cm^3 Inhalt mit verhältnismäßig großen Platinelektroden (6 × 8 cm).

Die Zelle war aus bleifreiem Glas verfertigt, weil sich zeigte, daß bei langer Versuchsdauer Blei in Lösung geht. Sie wurde an eine SPRENGELsche Pumpe angeschmolzen und kommunizierte mit einem Mac Leodmanometer, das zur Messung des Knallgasdruckes diente. Die Elektroden wurden sorgfältig vom okkludierten Wasserstoff befreit und durch Auspumpen und Erwärmen die letzten Gasreste entfernt (bis 0,005 mm Druck). Nachdem das Auspumpen unterbrochen wurde, stieg der Gasdruck auf 0,0075 und blieb dann sechs Monate konstant. Als dann die Elektroden mit einem Kalomelelement (1,072 Volt) verbunden wurden, so begann an der Kathode sogleich eine starke Entwickelung von Gasblasen, welche nach einiger Zeit aufhörte. Da die Elektroden anfangs sehr sorgfältig von Wasserstoff befreit worden waren, so konnte die Gasentwickelung nur von der Elektrolyse des Wassers herrühren. Diese wurde auch durch direkte Messung des Gasdruckes nachgewiesen.

Die Druckzunahme erfolgt allerdings außerordentlich langsam und es dauerte 16 Monate, bis durch den Strom des Kalomelelements der Gasdruck bei 20° auf 2,53 mm stieg. Das Gleichgewicht war damit noch nicht erreicht, vielmehr ließ die zeitliche Zunahme des Druckes darauf schließen, daß der größte beobachtete Druck noch merklich kleiner als der Gleichgewichtsdruck sei. Die Anordnung von SOKOLOFF realisiert in sehr vollkommener Weise die, der HELMHOLTZschen Theorie zugrunde liegende Voraussetzung einer umkehrbaren Elektrolyse. Seine Messungen stehen auch in guter Übereinstimmung mit dem von BOSE ermittelten Werte der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette (vgl. „Theorie der galvanischen Elemente“, § 11, p. 823).

Auch die Entwickelung von Wasserstoffblasen an einer Platinspitze von 0,2 mm Dicke in einem mit Sauerstoff von bestimmtem Druck gesättigten Elektrolyten wurde beobachtet und die elektromotorischen Kräfte bestimmt, die zur Blasenbildung bei verschiedenen Sauerstoffdrucken erforderlich waren. Es wurde eine andauernde Blasenbildung beobachtet und zwar alle 15 Minuten eine Blase z. B. bei einem Sauerstoffdruck von 1/48,5 mm und einer elektromotorischen Kraft von 0,640 Volt. Diese Beobachtungen wurden benutzt, um die Konstante A_a der HELMHOLTZschen Formel zu berechnen.

Es ergaben sich für dieselbe Werte von 0,741—0,832. Aus dem Mittelwerte 0,745 würde für die Dissoziationskonstante des Wassers folgen

$$q = 2,27 \cdot 10^{-30} \quad .$$

Dem Referenten scheint diese Berechnung unzuverlässig wegen der Unsicherheit, mit welcher die Bestimmung von P_h behaftet ist. Diese sollte den Druck des entstehenden Wasserstoffes angeben, der aber unter diesen Verhältnissen überhaupt nicht bestimmbar ist; an seine Stelle wird der kapillare Druck der aufsteigenden Gasblase gesetzt und da auch diese nicht gemessen werden kann, so wird für ihren Radius der des Elektrodendrahtes angenommen.

§ 14. Die elektromotorischen Kräfte, bei welchen sich gasförmige Produkte der Elektrolyse in Blasenform von den Elektroden ablösen, sind Gegenstand von verschiedenen Arbeiten gewesen.

Wie im § 5 bemerkt, handelt es sich bei dieser Gasentwickelung um Auslösung von übersättigten Zuständen, und steht die Erscheinung mit der Polarisation nur in einem äußerlichen Zusammenhang. Man hat eine Schwierigkeit darin gefunden, daß zur Entwickelung von Glasblasen bei der Elektrolyse der verdünnten Schwefelsäure elektromotorische Kräfte von ca. 1,6 Volt nötig sind, während die Wasserstoff–Sauerstoffkette nur 1,13 Volt hat. Dazu ist kurz zu bemerken, daß

die Zersetzung des Wassers in die Gase zwar der chemisch inverse Vorgang ist, der sich im Gaselement vollzieht, wenn aber die Elektrolyse die thermodynamische Umkehrung des Gaselements sein soll, so muß, wie bei der Versuchsanordnung von Sokoloff die Vermehrung der Gasmengen durch die Elektrolyse wesentlich in der gleichen Weise sich vollziehen, wie ihre Verminderung beim Schließen des Gaselements.

Bei der Blasenbildung ist diese Bedingung nicht erfüllt, dieser Vorgang ist nicht umkehrbar[1], und die dem System zuzuführende Arbeit ist dann größer als die des umkehrbaren Vorganges, also die zu einer derartigen Elektrolyse erforderliche elektromotorische Kraft auch größer, als die des Gaselements. Versuche über Blasenbildung sind wiederholt ausgeführt worden. F. Exner[2] hat in den oben schon erwähnten Arbeiten feine Wollastonesche Platinspitzen als Elektroden benutzt und beobachtete Gasentwickelung an den Spitzen

in destilliertem	luftfreien Wasser	bei	2,00	Daniell
„ angesäuertem	„	„	1,69	„
„ „	lufthaltigen „	„	1,34	„

Daß die Blasenentwickelung von der Natur des Metalles, an welcher sie stattfindet, bedingt wird, ist schon erwähnt worden. Fromme[3] hat die elektromotorischen Kräfte betrachtet, bei welchen Gasbläschen an Platin, Gold und Palladium erscheinen.

Weitere Versuche über elektrolytische Gasentwickelung sind von Berthelot[4], Caspari[5] u. a. ausgeführt worden. Um bloß an einer Elektrode Gas zu entwickeln, können schon kleinere elektromotorische Kräfte ausreichen, wenn der zweite Bestandteil eine Verbindung eingeht, deren Bildung kleinere freie Energie als die Abscheidung des unverbundenen Bestandteiles beansprucht. Wird z. B. eine feine Platinspitze als Kathode und ein großes platiniertes Blech als Anode benutzt, so ist schon bei geringen Kräften Wasserstoffentwickelung beobachtet worden, weil an der großen Anode der Sauerstoff nicht frei, sondern absorbiert oder okkludiert wird. Noch weitergehend ist der Einfluß des Gasgehalts der Elektroden. Ist z. B. in einer großen Anode Wasserstoff enthalten, so wird der elektrolytisch zugeführte Sauerstoff dort neues Wasser bilden können, der Kettenvorgang besteht dann gar nicht in einer Wasserzersetzung, sondern in der Verminderung des Gasgehalts der Anode und Bildung eines gleichen Quantums freien Gases. Helmholtz[6] gibt an, daß er eine solche Gasentwickelung schon mit einem gut leitenden Daniell erhalten hat. Ausglühen der Elektroden hat nach ihm die Absorption brennbarer, ähnlichwie Wasserstoff wirkender Gase zur Folge.

Derartige Versuche hat schon früher Bartoli[7] ausgeführt und Gasentwickelung an feinen Drähten beobachtet, wenn er als zweite Elektrode ein möglichst großes Blech anwandte. Er beobachtete ferner, daß der Siedeverzug eines Elektrolyten ausgelöst wurde, wenn die in ihn führenden feinen Drähte mit einem Regnauldelement (0,4 Volt) verbunden wurden. Helmholtz[8] dagegen brauchte eine elektromotorische Kraft von 2,06—2,18 Volt, um eine hängende Flüssigkeitssäule, welche einem Zug von über 1 Atmosphäre ausgesetzt war, zum Abreißen zu bringen. Es dürfte dies vielleicht darauf zurückzuführen sein, daß die Gasentwickelung bei diesen Versuchen nicht so gut lokalisiert war. Beobachtungen ähnlicher Art beschreiben Sokoloff[9] und Rothé.[10]

---

[1] Vgl. auch E. Bose, Habilitationsschrift. Breslau 1900. — [2] F. Exner, Wied. Ann. **5.** 388. 1876; **6.** 336. 1879. — [3] C. Fromme, Wied. Ann. **30.** 503. 1887. — [4] M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) **27.** 89. — [5] W. A. Caspari, Ztschr. f. phys. Chem. **30.** 88. 1899. — [6] H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. **1.** 830. — [7] A. Bartoli, Beibl. **1.** 423. 1877. — [8] H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. **3.** 264. — [9] A. P. Sokoloff, l. c. — [10] E. Rothé, Thèses a la fac. d. Scienges de Paris 1904.

§ 15. Sehr interessante Erscheinungen hat ARONS[1] bei der Polarisation von Platinspiegeln mit ganz schwachen, elektromotorischen Kräften beobachtet. Solche Spiegel wurden unter verdünnter Schwefelsäure vollkommen durch ein Planglas bedeckt und zeigten dann im Natriumlicht scharfe Interferenzstreifen, welche mit einem Fernrohre beobachtet werden konnten. Wurde dann der Platinspiegel mit einem, eine große platinierte Platinelektrode mit dem anderen Pole eines Meidinger-elements (1 Volt) verbunden, so trat fast unmittelbar nach Stromschluß ein Wandern der Streifen in einer bestimmten Richtung auf. Beim Kommutieren des Elements kehrten die Streifen in schnellem Tempo um, bis ungefähr die alte Lage erreicht war, dann blieb zunächst alles unverändert, nach kurzer Zeit begann aber die Wanderung wieder in der ersten Richtung. Der Versuch konnte beliebig oft wiederholt werden. Wasserstoff- und Sauerstoffpolarisation wirken in gleichem Sinne, die eine vernichtet zunächst die schon vorher bestehende, erzeugt aber bei der weiteren Ausbildung dasselbe Streifensystem, wie die andere. Wird der Spiegel statt mit einer Planplatte mit einer schwach gekrümmten Linse bedeckt, so zeigen sich NEWTONsche Ringe, welche sich bei eintretender Polarisation zusammenziehen und im Zentrum verschwinden. Beim Stromwechsel treten sie in derselben Zahl wieder hervor, um sich nach kurzer Zeit wieder zusammenzuziehen. Die Polarisation vergrößert also die Zwischenschicht. Gleichzeitig mit dem Verschieben der Streifen konnten unter dem Mikroskop außerordentlich kleine Gasbläschen wahrgenommen werden. Noch besser sichtbar wurden diese, wenn die Linse mittels Schrauben fest an den Spiegel gepreßt wurde. Kurze Zeit nach Schließen des Stromes und unabhängig von seiner Richtung traten Bläschen auf, die meist dem Umfang der Linse zuschossen; die Interferenzringe verschoben sich hierbei nicht. Für das Gelingen der Versuche ist es wesentlich, daß die Spiegelelektrode vollständig bedeckt wird, so daß die Stromfäden gänzlich im kapillaren Raume verlaufen müssen, weil sonst nur die unbedeckten Stellen merklich vom Strome durchflossen und polarisiert werden. Das Außerachtlassen dieses Umstandes dürfte die Ursache sein, daß ähnliche Versuche von LIPPMANN[2] zu keinem Ergebnis führten. Es ist ferner notwendig, daß die zweite Elektrode eine große Fläche besitzt. Wurden zwei Spiegelelektroden, welche jede für sich mit einer platinierten Platinelektrode die Erscheinungen zeigten, gleichzeitig benutzt, so ließen sie keine Veränderung erkennen. Versuche, die Gasentwickelung mit geringeren elektromotorischen Kräften zu bewirken, zeigten zunächst, daß ein, der Zersetzungszelle parallel geschalteter, metallischer Widerstand die Gasbildung sehr stört. ARONS wandte deshalb, um die Gasentwickelung mit kleinen Kräften zu erreichen, den unverzweigten Strom einer Thermosäule an, deren Elementenzahl geändert wurde und konnte so bei einer seiner Zellen schon mit 0,8 Meidinger die Entwickelung von Sauerstoff beobachten, diejenige von Wasserstoff jedoch war mit weniger als mit 1 Meidinger nicht zu erreichen.

§ 16. ARONS gelangt durch seine Versuche zur folgenden Auffassung: „Die Höhe der zur Gasentwickelung erforderlichen elektromotorischen Kraft ist bedingt durch den elektrischen Zustand der Ionen, sagen wir durch die Stärke der Bindung zwischen den materiellen Teilchen und der ihm eigenen Elektrizitätsmenge, ohne mit diesem Ausdruck eine wirkliche Erklärung geben zu wollen. Wir werden nun annehmen dürfen, daß die Stärke dieser Bindung nicht für alle H- (bezw. O-) Ionen unserer Zelle die gleiche ist, daß vielmehr eine unendlich große Anzahl verschieden starker Bindungen nebeneinander besteht, die stärkeren oder schwächeren Bindungen werden um so seltener vorkommen, je weiter sie von dem mittleren Zustand der Bindung entfernt sind; ihre Verteilung werden wir uns ähnlich derjenigen vorstellen können, wie sie nach der Wahrscheinlichkeit

[1] L. ARONS, WIED. Ann. **41**. 473. 1890. — [2] G. LIPPMANN, Journ. de Phys. **10**. 202. 1881.

für die Molekularbewegung in Gasen angenommen wird. Demgemäß werden wir erwarten dürfen, daß selbst bei Anwendung der schwächsten elektromotorischen Kräfte einzelne Ionen in der Lage sind, ihre Ladung abzugeben und in freiem Zustand aufzutreten. Es wird dann außer von der Anzahl dieser Ionen von den begleitenden Nebenumständen (Okklusionsfähigkeit der Elektroden, Absorptionsfähigkeit der Flüssigkeit, Geschwindigkeit der Konvektion) abhängen, ob sie der Beobachtung zugänglich werden."

Es soll übrigens darauf hingewiesen werden, daß schon aus der Tatsache, daß auch die schwächsten elektromotorischen Kräfte andauernde Ströme durch eine polarisierte Zelle senden, folgt, daß immer Ionen vorhanden sind, welche unter dem Einfluß beliebig kleiner Kräfte entladen werden. Denn nach den Vorstellungen von Helmholtz, für welche, wie oben auseinander gesetzt wurde, der experimentelle Nachweis erbracht worden ist, werden diese andauernden Ströme durch das Rückdiffundieren von Ionen bewirkt. Während also unter dem Einfluß der polarisierenden Kraft Ionen zur Elektrode geführt werden, wandern gleichzeitig und unter denselben Bedingungen Ionen in entgegengesetzter Richtung; dies ist aber nur möglich, wenn die letzteren vorher ihre Ladung abgegeben, sich entladen haben. Demnach findet eine Entladung von Ionen immer statt, wenn andauernde Ströme die Zelle durchsetzen, also bei beliebig kleinen elektromotorischen Kräften. Zu diesen Schlüssen ist auch schon Fromme[1] gelangt und sie führen zu der von Warburg[2] als Theorie des Leitungsstromes bezeichneten Vorstellung über das Zustandekommen der Polarisation. Nach dieser bringt der polarisierende Strom eine elektrolytische Abscheidung von Ionen hervor und ändert dadurch die elektromotorische Kraft zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten. Warburg hat auf Grund dieser Vorstellung auch die kapillarelektrischen Erscheinungen abgeleitet (vgl. Artikel „Kapillarelektrometer") und von Wiedeburg[3] ist dieselbe rechnerisch weiter verfolgt worden.

V. Diffusionserscheinungen bei der Polarisation.

§ 17. Helmholtz hat auch die Bedeutung der Aufnahme von Gasen in die Elektroden für die Erscheinungen der galvanischen Polarisation hervorgehoben und diese Aufnahme als einen Diffusionsvorgang aufgefaßt, durch welchen die Gase bis in endliche Tiefe in die Elektroden einzudringen vermögen. Auf seine Veranlassung hat Root[4] Versuche darüber angestellt, ob der auf der einen Seite eines dünnen Platinbleches elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff das Blech zu durchdringen vermag und nach einiger Zeit auf der anderen Seite dadurch merkbar wird, daß er auch dort galvanische Polarisation hervorbringt. Diese Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß auf beide Seiten eines 0,02 mm dicken Platinbleches B Glasgefäße aufgekittet waren, die verdünnte Schwefelsäure und je eine Platinelektrode A und C enthielten. Um zu prüfen, ob das Blech B frei von undichten Stellen war, wurde eine Probe desselben zum Verschluß eines Manometers gebraucht. Dieses wurde ausgepumpt und zeigte nach zwei Monaten keine Spur eingedrungener Luft.

Wurde nun das Blech A mit dem positiven B mit dem negativen Ende von 2 Daniells verbunden, so zeigte sich schon nach fünf Minuten eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Platten B und C. Wurde die polarisierende Batterie kommutiert, so ergab sich auf der anderen Seite von B eine der ersten entgegengesetzte Polarisation. Wurden die Platten B und C durch kurze Zeit miteinander verbunden, nachdem B von A her mit Gas beladen war, so zeigten

[1] C. Fromme, Wied. Ann. **30**. 503. 1887. — [2] E. Warburg, ibid. **41**. 1. 1890. — [3] O. Wiedeburg, ibid. **51**. 302. 1894. — [4] E. Root, Pogg. Ann. **159**. 416. 1876.

unmittelbar nach Unterbrechung des Kurzschlusses die beiden Platten keine Potentialdifferenz, nach einiger Zeit aber war eine solche wie vor Anlegung des Kurzschlusses vorhanden, ähnlich wie wenn die Platten durch einen direkt durch sie geleiteten Strom polarisiert worden wären. Diffusion von freien, nicht elektrolytisch entwickelten Gasen konnte nicht beobachtet werden. Es fehlt, wie HELMHOLTZ sich ausdrückt, die elektrische Kraft, welche die Gasmoleküle in das Platin treibt (?). Die Diffusion der Gase in den Elektroden wurde dann von WITOWSKI[1] rechnerisch weiter verfolgt, aber dabei die Diffusion im Elektrolyten nicht berücksichtigt und die Polarisation der Oberflächendichte der Gase proportional gesetzt. Die Abnahme der Stromstärke bei wachsender Zeit bei konstanter elektrolysierender Kraft zeigte sich bei den von ihm ausgeführten Versuchen mit der abgeleiteten Formel in guter Übereinstimmung für große Zeiten, für kleine Zeiten aber nicht. Weitere Versuche über den Durchgang der Polarisation durch Platin und Palladium haben NERNST und LESSING[2] angestellt. Sie konnten, wie ROOT, das Durchwandern durch Platinfolie und Palladium beobachten, durch ein dickwandiges Platinrohr aber nicht und meinen, daß der Durchgang durch die dünnen Platinbleche von Löchern herrührt, obgleich sie solche nicht nachzuweisen vermögen und ROOT sich von der Dichtheit seiner Membrane experimentell überzeugt hat. Sie gelangen zu dieser Meinung, indem sie nach einer Formel von ZERMELO erwarten, daß die Zeit, nach welcher ein bestimmter Polarisationswert jenseits der durchwanderten Platte entsteht, dem Quadrat der Plattendicke proportional sei. Diese Formel aber ist unter der unrichtigen Voraussetzung abgeleitet, daß jenseits kein Abströmen der durchgewanderten Gase stattfindet.

§ 18. Das Durchwandern der Polarisation durch dünne Metallmembranen ist auch durch Versuche von ARONS[3] nachgewiesen worden. Eine elektrolytische Zelle ist durch eine Glasplatte, welche ein Loch von 1,5 cm besaß, in zwei Kammern geteilt. Wenn das Loch durch ein 0,1 mm dickes Platinblatt verschlossen war, so erzeugten elektrolysierende Kräfte von 2—5 Akkumulatoren weit schwächere Ströme, als wenn die Öffnung der Zwischenwand frei war. An dem Platinblech fand eine lebhafte Gasentwickelung statt. War aber die Öffnung mit dünnem Blattgold oder Blattsilber bedeckt, so ergab sich keine merkliche Stromschwächung und keine Gasentwickelung wurde sichtbar. Dieses Verhalten hätte vielleicht durch Löcher in dem Blattmetall verursacht sein können.

Die Metallblätter zeigten aber im durchgehenden Lichte keine Löcher und als in das dickere Platinblech ein verhältnismäßig großes Loch von 3 mm Durchmesser gestochen wurde, zeigte dies noch immer beträchtliche Stromschwächung und starke Gasentwickelung. ARONS schloß aus diesen Versuchen, daß die Polarisationen von beiden Seiten des Metallblattes in dasselbe eindringen, und sich in ihren Wirkungen aufheben. Die Versuche wurden von DANIEL[4] fortgeführt, von LUGGIN[5] und OCHS[6] aber die Deutung, welche ihnen ARONS gegeben hatte, angezweifelt und dagegen die Ansicht vertreten, daß Löcher in dem Blattmetall die beobachteten Erscheinungen verursachten. ARONS[7] aber hat die gemachten Einwände widerlegt, und insbesondere durch Versuche mit einer auf Silber gewalzten Platinfolie von 0,001 mm seine Auffassung als die richtige erwiesen. Eine genaue mikroskopische Untersuchung bei 100facher Vergrößerung ergab, daß das benutzte Platinblatt keine zweifelhafte Stelle enthielt. Es wurden dann vergleichende Versuche angestellt, bei welchen der Strom von zwei oder elf Akkumulatoren durch einen Regulierwiderstand und ein Westongalvanometer der Zelle zugeführt wurde, wenn die Öffnung der Zwischenwand frei oder mit

[1] E. WITOWSKI, WIED. Ann. **11.** 759. 1880. — [2] W. NERNST u. A. LESSING, Gött. Nachr. 1902. p. 146. — [3] L. ARONS, WIED. Ann. **46.** 169. 192. — [4] J. DANIEL, ibid. **49.** 281. 1893. — [5] H. LUGGIN, ibid. **56.** 347; **57.** 700. 1896. — [6] E. OCHS, Ztschr. f. elektr. Chem. 1895. p. 398. — [7] L. ARONS, WIED. Ann. **58.** 680. 1896.

der untersuchten Platinfolie bezw. mit dem 0,1 mm dicken Platinblech verschlossen war. Die folgende Tabelle gibt die Resultate einer Versuchsreihe:

Nr.	Akkumulat.	Ohm	Platinfolie	Freie Öffnung	Platinblech 0,1 mm
1	2	10000	0,39	0,40	0,3 — 0,2 — 0,2
2		8000	0,48	0,49	0,32— 0,25— 0,22
3		5000	0,73— 0,71	0,8 — 0,75	0,5 — 0,39— 0,37
4		4000	0,92— 0,87	1,0 — 0,95— 0,92	0,63— 0,45— 0,42
5		2000	1,75— 1,63— 1,61	1,98— 1,82— 1,78	10,10— 0,82— 0,80
6		1000	3,2 — 2,98— 2,91	3,9 — 3,4 — 3,21	2,0 — 1,47— 1,35
7		500	5,7 — 4,95— 4,80	7,6 — 6,15— 5,63	3,0 — 2,3 — 2,14
8		200	10,0 — 9,5 — 9,5	17,5 — 12,0 — 11,0	5,0 — 4,5 — 4,0
9		100	17,5 — 13,0 — 12,5	34,0 — 22,0 — 21,0	9,0 — 5,0 — 5,0
10		50	28,0 — 17,0 — 15,5	65,0 — 40,0 — 40,0	13,0 — 7,0 — 6,5
11		20	40,0 — 19,0 — 18,0	150,0 — 83,0 — 82,0	16,0 — 11,0 — 10,0
12	11	1000	20,0 — 18,0 — 18,0	21,0 — 20,0 — 20,0	19,0 — 18,0 — 18,0
13		200	90,0 — 87,0 — 86,0	103,0 — 98,0 — 98,0	87,5 — 87,0 — 86,0
14		150	135,0 —113,0 —113,0	135,0 —129,0 —129,0	115,0 —113,0 —110,0
15		100	175,0 —165,0 —163,0	197,0 —188,0 —187,0	167,0 —162,0 —160,0
16		50	315,0 —300,0 —298,0	360,0 —348,0 —347,0	307,0 —296,0 —295,0
17	2	50	30,0 — 17,5 — 17,5	—	—

Bei Versuch 1—7 hat das Galvanometer einen Widerstand von 15 Ohm, bei den übrigen einen solchen von 0,3 Ohm. Die Tabelle zeigt bereits, daß die Stromintensität anfänglich (Versuch 1—4) fast die gleiche ist, ob die Öffnung des kleineren Troges frei oder mit Platinfolie bedeckt ist; von Versuch 5—12 bleiben die Stromintensitäten bei Verschluß mit Platinfolie, zwischen denen bei freier Öffnung und bei Verschluß mit dickem Platinblech, bei wachsender Stromdichte den letzteren näherrückend; von 12—16 verhält sich die Platinfolie fast wie das dicke Blech. Nr. 17 zeigt, daß die Platinfolie durch die stärkeren Ströme nicht verändert ist.

Von Nernst und Scott[1] und Scott[2] sind auch die Polarisationskapazitäten von derartig dünnen Metallmembranen untersucht worden.

Durch die Diffusion der Gase in die Elektroden wird von Helmholtz[3] auch der bei der galvanischen Polarisation beobachtete Rückstand in der folgenden Weise erklärt. Wenn Wasserstoff in eine Platinplatte hineingedrängt wird und man den Strom einige Sekunden unterbricht, so hat das Gas während dieser Unterbrechung Zeit, sich weiter in das Innere vorzuschieben und dadurch seine Dichtigkeit in den oberflächlichen Schichten zu vermindern. Schließt man den Stromkreis wieder, so ist der Widerstand gegen das Eindringen neuen Wasserstoffes dadurch vermindert worden, der Strom wird stärker sein können. Umgekehrt kann der Depolarisationsstrom das bis zur Oberfläche vorgedrungene Gas beseitigen: unterbricht man ihn, so wird der von innen langsam herandrängende Wasserstoff sich an der Oberfläche anhäufen und deren Polarisation verstärken können. Es ist bekannt, daß hinter einer Sauerstoffpolarisation in einer Platinplatte noch gleichzeitig eine ältere Wasserstoffpolarisation bestehen kann, welche letztere zum Vorschein kommt, wenn erstere geschwunden ist, und umgekehrt.

§ 19. Werden die polarisierten Elektroden isoliert erhalten, so nimmt die Polarisation ab, es tritt Depolarisation ein. Dieser Vorgang ist, wie oben bemerkt wurde, auch durch Diffusion verursacht und wurde von Beetz[4], Bernstein[5], Klein[6] u. a. untersucht. Abegg[7] hat bei sehr tiefen Temperaturen eine beträchtliche Verlangsamung der Depolarisation gefunden. Auf Beschleunigung

[1] W. Nernst u. A. M. Scott, Wied. Ann. **63.** 386. 1897. — [2] A. M. Scott, ibid. **67.** 388. 1899. — [3] H. v. Helmholtz, Wiss. Abh. **1.** 833. — [4] W. Beetz, Pogg. Ann. **79.** 106. 1850. — [5] Bernstein, ibid. **155.** 176. 1875. — [6] K. R. Klein, Wied. Ann. **62.** 259. 1897. — [7] G. Abegg, ibid. **62.** 247. 1897.

derselben dürfte die Abnahme der Polarisation bei höheren Temperaturen zurückzuführen sein, welche POGGENDORFF, BEETZ, CROVA u. a. beobachtet haben.[1]

Auch die zeitliche Änderung des polarisierenden Stromes und seine Intensität im stationären Zustand werden durch Diffusion bedingt.[2] Fließt der Strom durch „unpolarisierbare" Elektroden, so besteht die Polarisation in einer Konzentrationsänderung an den Grenzflächen und die Depolarisation in einem Ausgleich derselben durch Diffusion. Beobachtungen und Berechnungen hierüber sind schon zu dem Zwecke angestellt worden, um die Diffusionskonstanten zu bestimmen (vgl. Artikel „Diffusion"). Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand rühren von DES COUDRES[3], SALOMON[4] (Reststrom), COTTRELL[5], GRASSI[6], CHRISTIANSEN[7], BIGELOW[8] u. a. her.

VI. Die Zersetzungspunkte.

§ 20. Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden, daß die Polarisation nur in besonderen Fällen, wie ein solcher z. B. von OBERBECK (vgl. § 4) untersucht wurde, feste Grenzwerte besitzt, daß sie jedoch im allgemeinen mit der polarisierenden Kraft sich stetig ändert. Auch ist schon angegeben worden, daß HELMHOLTZ in dem Verhalten des Stromes nichts entdeckte, „was bei allen den Graden elektromotorischer Kraft, die der Grenze der Gasentwickelung naheliegen, eine plötzlich eintretende Überwältigung der chemischen Kräfte durch die elektrischen anzeigte."

Im Gegensatz hierzu findet man in zahlreichen späteren Arbeiten Angaben über sprungweise Zunahme des polarisierenden Stromes bei stetig wachsender Primärspannung. Den Anstoß zu diesen Untersuchungen gab LE BLANC[9], welcher die Ausdrücke: Haftintensität, Zersetzungspunkt, Zersetzungsspannung gebrauchte und das, was er mit denselben bezeichnen wollte, zunächst an dem Beispiel der elektrolytischen Zerlegung des Kochsalzes in der folgenden Weise verständlich zu machen versuchte:

„Durch den Einfluß des Wassers wird bewirkt, daß an Stelle der chemischen Energie, welche zur Scheidung der beiden Bestandteile, in unserem Falle Na und Cl, aus dem undissoziierten Molekel erforderlich ist, elektrische treten kann. An dem Natriumion sitzt die jedem Äquivalent zukommende Elektrizitätsmenge mit einer gewissen Haftintensität fest, und die Summe der beiden Produkte von Elektrizitätsmenge und Haftintensität gibt die zur Trennung der Elektrizitätsmenge von den Ionen erforderliche elektrische Energie an, die bis auf die Dissoziationswärme obiger chemischer Energie äquivalent ist. Unter Haftintensität verstehe ich diejenige elektromotorische Kraft, welche zur Überführung der Elektrizitätsmenge vom Ion auf indifferente Elektroden erforderlich ist." Später p. 302 heißt es:

„Verwende ich nun etwa Kohlenelektroden, so wird mir der Polarisationswert, worunter ich, wie ich betonen will, hier die elektromotorische Kraft verstehe, die gerade die Ausscheidung der Ionen bewirkt, die Haftintensität angeben, mit der die Elektrizitätsmenge an dem Ion in der wässerigen Lösung haftet, denn nach der jeweiligen Wirkung des Wassers auf die ausgeschiedenen Ionen wird ja die Ausscheidung selbst mehr oder weniger erleichtert werden. Ich bekomme also die »Stärke« des Ions unter den hier obwaltenden Umständen, nämlich, wie ich nochmals hervorheben will, in der wässerigen Lösung." Bei Besprechung der oben mitgeteilten Ansicht von ARONS (§ 16) wird die Haftintensität erklärt, als Stärke der Bindung eines Ions an seine Ladung und dann weiter geschlossen:

[1] Vgl. G. WIEDEMANN, Elektrizität **2.** 773. 1883. — [2] E. WARBURG, WIED. Ann. **54.** 396. 1895. — [3] TH. DES COUDRES, ibid. **52.** 181. 1894. — [4] E. SALOMON, Ztschr. f. phys. Chem. **24.** 55; **25.** 365. — [5] F. G. COTTRELL, ibid. **42.** 385. 1903. — [6] U. GRASSI, ibid. **44.** 460. 1903. — [7] C. CHRISTIANSEN, DRUDES Ann. **8.** 787. 1902. — [8] S. L. BIGELOW, Journ. of phys. Chem. **6.** 603. — [9] M. LE BLANC, Ztschr. f. phys. Chem. **8.** 299. 1891.

„Ist diese Annahme (die von ARONS) berechtigt, so würde man ja gar nicht den Punkt beobachten, wo gerade die Zersetzung eintritt, sondern nur den Punkt, wo die ersten Zersetzungsprodukte sichtbar werden, also etwas, was für uns wenig Interesse bietet und in diesem Falle dürften wir kaum hoffen, durch Feststellung dieses Punktes irgend welche Gesetzmäßigkeiten auffinden zu können. Eine Entscheidung über die Berechtigung oder Nichtberechtigung dieser Hypothese konnte uns nur das Galvanometer liefern, aber dieses auch zuverlässig. Schalte ich nämlich ein Galvanometer in den Stromkreis ein, so wird, ist ARONS' Annahme zulässig, dieses bei langsamer Steigerung der elektromotorischen Kraft des polarisierenden Stromes einen allmählich wachsenden Ausschlag geben, es wird an keiner Stelle ein Sprung eintreten dürfen, d. h. ein Punkt, unterhalb dessen die Ausschläge kaum merklich sind, während sie oberhalb schnell wachsen. Tritt dieser Sprung aber ein, so wird man die Haftintensität aller gleichartigen Ionen für gleich und obige Annahme für unzuverlässig erachten müssen."

Die Versuche, welche diese Entscheidung herbeiführen sollten, wurden in der Weise ausgeführt, daß mittels einer Abzweigung an die Polarisationszelle wachsende elektrolysierende Kräfte gelegt und die Intensität des die Zelle durchfließenden Stromes in einem WIEDEMANNschen Galvanometer beobachtet wurde. Um den gesuchten Sprung zu bestimmen, fand es LE BLANC praktisch, das Galvanometer nicht zu empfindlich zu haben, benutzte nur eine Rolle, und gibt an, daß „man durch Probieren leicht deren angenehmste Stellung herausfindet." Das Ergebnis der Versuche ist in den folgenden Tabellen enthalten, in welchen die einzelnen Einschaltungen von je 0,02—0,03 Volt mit 1, 2, 3 ccm bezeichnet und die dazu gehörigen, nach 1 Minute abgelesenen Verschiebungen des Fadenkreuzes in 0,1 mm angegeben sind.

Schwefelsäure.

I	II	III	IV
1 = 0	1 = 0	1 = 5	1 = 1
2 = 0	2 = 5	2 = 6	2 = 6
3 = 2	3 = 3	3 = 0	3 = 1
4 = 10	4 = 6	4 = 14	4 = 4
5 = 8	5 = 11	5 = 14	5 = 5
6 = 21	6 = 18	6 = 17	6 = 17
7 = 29	7 = 29	7 = 24	7 = 30
8 = 70	8 = 53	8 = 42	—
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

„5—6 ist ganz unverkennbar der Zersetzungspunkt".

Buttersaures Natrium.

I	II	III	IV
1 = 0	1 = 7	1 = 1	1 = 8
2 = 5	2 = 2	2 = 3	2 = 5
3 = 5	3 = 8	3 = 9	3 = 4
4 = 8	4 = 2	4 = 7	4 = 4
5 = 12	5 = 9	5 = 12	5 = 6
6 = 10	6 = 7	6 = 12	6 = 6
7 = 18	7 = 9	7 = 16	7 = 8
8 = 22	8 = 14	8 = 18	8 = 15
9 = 31	9 = 21	9 = 27	9 = 15
10 = 40	10 = 30	10 = 40	10 = 30
—	—	—	11 = 38
—	—	—	12 = 51
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

„Dieses Beispiel zeigt einen der schwierigsten Fälle; 7—8 ist als Zersetzungspunkt angenommen worden. Wäre er 5—6 oder 8—9, so würde erst ein Fehler von 0,025 Volt gemacht worden sein; es dürfte hiernach wohl überzeugend erscheinen, daß die Fehlergrenze von + 0,05 hoch genug bemessen ist."

WIEDEBURG[1] hat an diesen willkürlichen Festsetzungen eine berechtigte Kritik geübt und darauf hingewiesen, daß die Kurve Strom—Spannung durchaus stetig verläuft und nichts dazu berechtigt, irgend einem Werte der elektromotorischen Kraft eine besondere Bedeutung vor den anderen zuzuschreiben. Es hat dann LE BLANC[2] in einer späteren Arbeit die „Haftintensität" als entgegengesetzt der „NERNSTschen elektrolytischen Lösungstension" definiert und dann wieder[3] diese Definition zurückgenommen und die folgende an ihre Stelle gesetzt: „Haftintensität ist diejenige elektromotorische Kraft, die nötig ist, um das Ion aus dem Ionenzustand in den neutralen überzuführen. Wirkungen von Oxydationsmitteln u. dergl. sollen dabei ausgeschlossen sein."

Er behauptet dort ferner: „daß es ihm bei seiner ersten Arbeit nur von Wichtigkeit gewesen wäre, die zur sichtbaren Zersetzung der verschiedenen Elektrolyte nötige elektromotorische Kraft kennen zu lernen."

Diese Behauptung ist indes nicht richtig, LE BLANC wollte dort nicht den Punkt bestimmen, wo die Zersetzungsprodukte eben sichtbar werden, dort war er vielmehr der Ansicht, „daß dies wenig Interesse bietet u. s. f." (vgl. oben p. 994).

Man sieht hieraus, daß die Angaben darüber, was die Zersetzungspunkte bedeuten sollen, widerspruchsvoll und die Festsetzungen derselben willkürlich sind. Mit Rücksicht auf die ausgedehnte Literatur ging es nicht wohl an, diesen Gegenstand von der Besprechung ganz auszuschließen und wurden deshalb die grundlegenden Betrachtungen mitgeteilt; Arbeiten auf dieser Grundlage[4] hier näher zu besprechen, würde indes kaum gerechtfertigt sein. Es soll nur noch erwähnt werden, daß GOCKEL[5], welcher die Frage nach dem Zersetzungspunkt einer neuen experimentellen Prüfung unterzog, gezeigt hat, daß die Kurve Strom—Spannung durchaus stetig verläuft und nirgends „Knicke" aufweist und daß Versuche von ROTHÉ[6], durch welche insbesondere auch der Nachweis erbracht wird, daß die Beobachtungen sehr verschieden ausfallen, je nachdem sie bald oder längere Zeit nach Stromschluß angestellt werden, zu demselben Ergebnis führen und nach denselben zwischen Polarisation und Elektrolyse Kontinuität besteht.

VII. Polarisation durch Wechselströme.

§ 21. Die Widerstandsbestimmung an Elektrolyten nach F. KOHLRAUSCH mit Wechselstrom und Telephon war der Anlaß, die Polarisation bei solchen Strömen näher zu untersuchen. Über die zahlreichen Arbeiten, die über diesen Gegenstand vorliegen, muß auf das Kapitel „Induktion" verwiesen werden. Hier soll nur über die Ableitung der dabei vorkommenden Größen aus einer Theorie der Polarisationserscheinungen, wie sie zuerst WARBURG[7] gegeben hat, berichtet werden. F. KOHLRAUSCH setzte die Polarisation p einer Elektrode proportional der durch sie hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge, also

$$p = \frac{1}{C} \int J d t \quad ,$$

wo J die Stromstärke, C eine Konstante, die Polarisationskapazität, bedeutet.

[1] O. WIEDEBURG, Ztschr. f. phys. Chem. **14.** 174. 1894. — [2] M. LE BLANC, ibid. **12.** 333. 1893. — [3] M. LE BLANC, ibid. **13.** 165. 1894. — [4] Vgl. übrigens L. GLASER, Göttinger Dissertation 1898. E. BOSE, ibid. 1898. — [5] A. GOCKEL, Ztschr. f. phys. Chem. **32.** 607. 1900. — [6] E. ROTHÉ, l. c. — [7] E. WARBURG, WIED. Ann. **67.** 493. 1899.

Nimmt man an, daß

$$J = a \sin n t \quad ,$$

so wird

$$p = \frac{a}{Cn} \sin\left(n t - \frac{\pi}{2}\right) \quad .$$

Nach Untersuchungen von M. WIEN und ORLICH muß aber dieser Ansatz erweitert werden zu

(1) $$p = \frac{a}{Cn} \sin\left[n t - \left(\frac{\pi}{2} - \psi\right)\right] \quad .$$

WARBURG behandelt zuerst den Fall unpolarisierbarer Elektroden, bei welchen durch Stromdurchgang die Konzentration an der Anode vermehrt und durch Diffusion wieder vermindert wird (Silber und Silbernitrat). Der Elektrolyt erfüllt einen Zylinder vom Querschnitt q und ist durch die Elektroden abgeschlossen, die Stromrichtung wird als positive Z-Achse gewählt und von der Anode ab gezählt. Der Zuwachs von Salz an der Anode S beträgt dann mit den Bezeichnungen des Artikels „Theorie der galvanischen Elemente", § 6 u. s. f.

$$S = \mathfrak{m} k' J \quad .$$

Durch Diffusion strömt von der Elektrode ($z = 0$) die Menge

$$q K \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_0$$

ab, und da durch die Elektrode keine Salzströmung stattfindet, muß

$$S + K q \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_0 = 0 \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_0 = -\frac{\mathfrak{m} k' J}{q K} \quad .$$

Zur Bestimmung von h hat man die Gleichung

$$\frac{\partial h}{\partial t} = K \frac{\partial^2 h}{\partial z^2}$$

zu integrieren unter den folgenden Bedingungen:

$$z = 0 \qquad \frac{\partial h}{\partial z} = - a b \sin n \quad ,$$

wobei

$$b = \frac{\mathfrak{m} k'}{q K}$$

und

$$z = \infty \quad , \qquad h = h_0 \quad ,$$

wo h_0 die ursprüngliche Konzentration des Elektrolyten bezeichnet, die in großer Entfernung von der Elektrode ungeändert bleibt. Die Lösung ist

$$h = h_0 - \frac{a b \zeta}{\sqrt{2}} e^{-\frac{z}{\zeta}} \cos\left(n t - \frac{z}{\zeta} + \frac{\pi}{4}\right) \quad ,$$

wobei

$$\zeta = \sqrt{\frac{2 K}{n}} \quad .$$

An der Elektrode wird $z = 0$, $h = h_1$ und man erhält

$$h_1 = h_0 - \frac{a b \zeta}{\sqrt{2}} \cos\left(n t + \frac{\pi}{4}\right) \quad .$$

Steht der betrachteten Elektrode eine zweite unendlich große gegenüber, an welcher die Konzentration unverändert h_0 bleibt, so wird zwischen beiden eine elektromotorische Kraft p bestehen, welche nach der Theorie der Konzentrationselemente (vgl. Formel 30 und 33, p. 814 und 815) angenähert gegeben ist:

$$p = \mathfrak{E} \log \frac{h_1}{h_0} \quad ,$$

wo

$$\mathfrak{E} = R \vartheta j k' \frac{\mathfrak{m}}{\mu} \quad .$$

Sind die Änderungen der Konzentration klein gegen die ursprüngliche, so wird

$$p = \mathfrak{E} \frac{a b \zeta}{h_0 \sqrt{2}} \sin \left(n t - \frac{\pi}{4} \right) \quad . \tag{2}$$

Der Vergleich von (2) mit (1) liefert

$$C = \frac{h_0 \sqrt{2}}{\mathfrak{E} b \zeta n} \quad \text{und} \quad \psi = \frac{\pi}{4} \quad .$$

Die Theorie von WARBURG ist von E. NEUMANN[1] für das Gemisch zweier Elektrolyte mit gemeinsamem Anion erweitert und experimentell an Quecksilber und Silberelektroden geprüft worden. Die ersteren zeigten bessere Übereinstimmung mit der Theorie als die letzteren.

§ 22. Für die unpolarisierbaren Elektroden folgt $\psi = \pi/4$, während nach der Annahme von KOHLRAUSCH $\psi = 0$ zu setzen ist. Aus Versuchen von M. WIEN an Platinelektroden folgt aber, daß diese zwei Werte nur Grenzfälle für das tatsächliche Verhalten der Elektroden darstellen und daß ψ zwischen Null und $\pi/4$ gelegene Werte annehmen kann. In einer zweiten Arbeit hat nun WARBURG[2] die Polarisation von Platinelektroden in verdünnter Schwefelsäure untersucht und ist dabei von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

Die Polarisation der Elektroden wird bedingt bloß durch die gasförmigen Produkte, die Konzentrationsänderung der Schwefelsäure ist zu vernachlässigen. Über dem Elektrolyten befindet sich Wasserstoff von konstantem Druck und mit ihm ist Elektrolyt und Elektrode im Gleichgewicht. Der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff werde gänzlich zur Oxydation des Wasserstoffs verbraucht, so daß die Wirkung des Wechselstromes an der Grenzfläche sich darauf reduziert, daß derselben abwechselnd Wasserstoff zugeführt und entzogen wird. Der Wasserstoff sei vorhanden mit der räumlichen Dichte γ im Elektrolyten, γ' im Platin und einer Oberflächendichte Γ an der Grenzfläche, wobei Γ Funktion von γ und, wie GIBBS gezeigt hat, von γ verschieden ist, wenn die Oberflächenspannung der Grenzfläche mit γ sich ändert. Es ist dann

$$\frac{\partial \gamma}{\partial z} = K \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \gamma'}{\partial z} = K' \frac{\partial^2 \gamma'}{\partial z^2} \quad , \tag{3}$$

wenn K und K' die Diffusionskonstanten des Wasserstoffes im Elektrolyten und im Platin bedeuten. An der betrachteten Elektrode ($z = 0$) hat man, wenn die Bezeichnungen der letzten Paragraphen beibehalten werden und $\mathfrak{m}$ das elektrochemische Äquivalent des Wasserstoffes bedeutet:

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{J \mathfrak{m}}{q} + K \frac{\partial \gamma}{\partial z} - K' \frac{\partial \gamma'}{\partial z} \quad . \tag{4}$$

---

[1] E. NEUMANN, WIED. Ann. 67. 500. 1899. — [2] E. WARBURG, DRUDES Ann. 6. 125. 1901.

Es ist nun

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial t}$$

und es wird

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma} = \lambda$$

als konstant vorausgesetzt.

Ferner muß für $z = 0$

(5) $$\frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{\alpha}{\alpha'}$$

sein, wo α und α' die BUNSENschen Absorptionskoeffizienten bedeuten. Bezeichnet γ_0 die Dichte des Wasserstoffes im stromlosen Zustand, so ist

(6) $$\begin{cases} \text{für } z = +\infty \;, & \gamma = \gamma_0 \;, \\ \text{für } z = -\infty \;, & \gamma' = \gamma_0 \dfrac{\alpha'}{\alpha} \;. \end{cases}$$

Den Differentialgleichungen (3) und den aufgestellten Grenzbedingungen wird genügt durch

(7) $$\begin{cases} \gamma = \gamma_0 - B g e^{-\frac{z}{\zeta}} \cos\left(n t - \dfrac{z}{\zeta} + \chi\right) \;, \\ \gamma' = \gamma_0 \dfrac{\alpha'}{\alpha} - B g e^{-\frac{z}{\zeta'}} \cos\left(n t + \dfrac{z}{\zeta'} + \chi\right) \;, \\ \text{wo} \\ \zeta = \sqrt{\dfrac{2K}{n}} \;, \quad \zeta' = \sqrt{\dfrac{2K'}{n}} \;, \quad g = \dfrac{\mathfrak{m}\, a}{q} \;, \\ \operatorname{tg}\chi = \dfrac{1}{1 + \lambda \sqrt{\dfrac{2n}{K_1}}} \;, \quad K_1 = K\delta \;, \quad \delta = \left(1 + \dfrac{\alpha'}{\alpha} \sqrt{\dfrac{K'}{K}}\right)^2 \;, \\ B = \dfrac{\sin\chi}{\sqrt{\dfrac{n K_1}{2}}} \;. \end{cases}$$

Die elektromotorische Kraft φ an der Grenzfläche $z = 0$ kann als Funktion der dort bestehenden Konzentration γ angesehen und für kleine Oszillationen gesetzt werden:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma} = \frac{\varphi - \varphi_0}{\gamma - \gamma_0} = \frac{p}{\gamma - \gamma_0} \;,$$

so daß

(8) $$p = - B g \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma}\right)_{\gamma = \gamma_0} \cos(n t + \chi) = \frac{\sin\chi}{\sqrt{\dfrac{n K_1}{2}}} g \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \gamma}\right)_{\gamma = \gamma_0} \sin\left[n t - \left(\frac{\pi}{2} - \chi\right)\right].$$

Der Vergleich von (8) mit (1) ergibt $\psi = \chi$ und

(9) $$\begin{cases} \operatorname{tg}\psi = \dfrac{1}{1 + \lambda \sqrt{\dfrac{2n}{K_1}}} \;, \quad C_1 = \dfrac{C}{q} = \dfrac{\sqrt{\dfrac{K_1}{2n}}}{\mathfrak{m} \cdot \sin\psi \cdot \left(\dfrac{\partial \varphi}{\partial \gamma}\right)_{\gamma = \gamma_0}} \;. \end{cases}$$

Die beiden oben angegebenen Grenzfälle resultieren, wenn $\lambda \sqrt{2\,n / K_1}$ gegen Eins sehr groß oder sehr klein ist, im allgemeinen aber wird ψ durch den als positiv angenommenen Wert von λ bestimmt.

M. WIEN[1], findet, daß die Theorie von WARBURG die Grunderscheinungen zwar im ganzen richtig darstellt, daß aber im einzelnen sich Differenzen ergeben. Insbesondere zeigen seine Messungen an Platin und Palladiumelektroden nicht die von der Theorie verlangte Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Wechselzahl. Eine Modifikation der WARBURGschen Theorie hat KRÜGER[2] entwickelt.

VIII. Einfluß der Polarisation auf Reibung und Spannung.

§ 23. EDISON entdeckte zuerst, daß die Reibung von Metallen auf Papier und ähnlichen porösen Stoffen, welche mit Flüssigkeit getränkt waren, sich bei der Polarisation änderte. Unabhängig von ihm untersuchte KOCH[3] die Reibung von Platin und Palladium gegen eine mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure bedeckte Glasfläche und fand, daß anodische Polarisation der Metalle die Reibung beträchtlich vermehrte, einen Einfluß der kathodischen Polarisation konnte er nicht bemerken. Dagegen fand KROUCHKOLL[4], daß die kathodische Polarisation die Reibung von Platin verminderte. WAITZ[5] untersuchte Platin, Palladium, Gold und Nickel in verschiedenen Lösungen und fand in allen Fällen eine vermehrte Reibung bei anodischer, eine verminderte bei kathodischer Polarisation. Dies wurde auch in einer zweiten Arbeit von KOCH[6] bestätigt, in welcher derselbe auch die Polarisation mit anderen Gasen untersuchte. ARONS hatte auf Grund seiner im § 15 beschriebenen Versuche die Ansicht ausgesprochen, daß sowohl Wasserstoff- als Sauerstoff-Polarisation die Reibung vermindern müßte und daß die beobachtete Vermehrung der Reibung durch anodische Polarisation nur davon herrühre, daß die Polarisation nicht lange genug fortgesetzt worden sei, um eine früher vorhandene Wasserstoffpolarisation zu überwinden. KOCH widerlegte diese Ansicht, indem er zeigte, daß die Vermehrung der Reibung durch Sauerstoffpolarisation noch nach 24 Stunden wesentlich unverändert blieb und beim Übergang der anodischen zur kathodischen Polarisation keine Vermehrung der Reibung eintritt, wie dies nach der Ansicht von ARONS sein müßte.

Nachdem LIPPMANN[7] entdeckt hatte, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers gegen einen Elektrolyten sich bei der Polarisation ändert, ist der Einfluß der Polarisation auf die Spannung in den Grenzflächen in zahlreichen Arbeiten untersucht worden, bezüglich welcher auf das Kapitel „Kapillarelektrometer" verwiesen wird.

GOUY[8] hat Deformationen von Platinelektroden bei der Polarisation beobachtet.

---

[1] M. WIEN, DRUDES Ann. **8.** 372. 1902. — [2] F. KRÜGER, Ztschr. f. phys. Chem. **45.** 1. 1903. — [3] K. R. KOCH, WIED. Ann. **8.** 92. 1879. — [4] KROUCHKOLL, C. R. **96.** 1725. 1883. — [5] K. WAITZ, WIED. Ann. **20.** 285. 1883. — [6] K. R. KOCH, ibid. **42.** 76. 1891. — [7] G. LIPPMANN, POGG. Ann. **149.** 547. 1873. — [8] M. GOUY, C. R. **96.** 1495. 1883.

Die Akkumulatoren.

Von M. CANTOR.

§ 1. Wie in § 1 des Artikels „Galvanische Polarisation" ausgeführt worden ist, konsumiert eine Polarisationszelle bei Stromdurchgang elektrische Energie. Diese wird zum Teil wieder gewonnen, wenn die Polarisationszelle geschlossen wird und der Polarisationsstrom die Schließung durchfließt. Die Zelle stellt in dieser Hinsicht einen zur Aufnahme elektrischer Energie geeigneten Apparat, einen Akkumulator dar. In der Tat wurden auch platinierte Platinplatten in Schwefelsäure schon von POGGENDORFF und J. THOMSEN in dieser Weise benutzt. Eine Anzahl solcher Zellen wurden erst parallel geschaltet und durch ein Element polarisiert. Wurden dann die polarisierten Elemente hintereinander geschlossen, so ergaben sie eine beträchtliche elektromotorische Kraft. CAILLETET und COLLARDEAU[1] benutzten Platinmohr in seidenen Säckchen als Elektroden, welche sie auch unter höherem Drucke polarisierten. Indes sind die Energiemengen, die auf diese Weise angesammelt werden können, zu klein und nimmt die Polarisation mit der Zeit zu rasch ab, als daß diese Anordnungen eine praktische Verwendung gefunden hätten. Eine solche wurde erst möglich, als Bleielektroden zur Herstellung von Akkumulatoren benutzt wurden.

SINSTEDEN hat zuerst die Polarisation von Blei-, Silber- und Nickelelektroden eingehend untersucht, die Bildung von Superoxyden und die durch diese bedingte viel längere Dauer des Polarisationsstromes beobachtet.

Aber erst durch eine Reihe von Arbeiten von GASTON PLANTÉ[2] wurde die Grundlage für die Konstruktion des modernen Bleiakkumulators geschaffen. PLANTÉ untersuchte systematisch eine Reihe von Metallen mit Rücksicht auf ihre Verwendbarkeit zur Herstellung von Akkumulatoren und gelangte zu dem Schlusse, daß vor allem Blei in Schwefelsäure die geeignetste Kombination wäre. Er stellt seine Elemente in der folgenden Weise her: Zwei dünne Bleiplatten wurden durch zwei Kautschukstreifen voneinander getrennt, und das ganze System zusammengerollt, so daß zwei ineinander stehende spiralige Elektroden sich bildeten. Nach dem Zusammenrollen wurden die beiden Spiralen durch Querstücke aus Guttapercha zusammengehalten. An jeder Elektrode befindet sich noch ein Bleistreifen zur Stromzuführung. Die Elektroden wurden dann in ein Glasgefäß gesetzt, welches mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war.

Nach PLANTÉ besteht der chemische Vorgang bei der Ladung eines solchen Elements darin, daß die Schwefelsäure durch den Strom an der Kathode Wasserstoffe, an der Anode Sauerstoffe abgibt. Letzterer oxydiert die Bleiplatten zu Bleisuperoxyd, während ersterer die von der vorhergehenden Entladung oxydierte Kathode reduziert. Bei der Entladung wird die mit Bleisuperoxyd bedeckte Platte durch den Wasserstoff zu Bleioxyd reduziert, während zugleich die andere Platte durch Oxydation auch in Bleioxyd übergeht. Nach der ersten Ladung und Entladung ist daher die Oberfläche der beiden Metalle bereits etwas verändert. Sie besteht aus oxydiertem Blei bezw. reduziertem Bleisuperoxyd. Wird nun dieselbe Operation wiederholt, so findet der Sauerstoff schon aufgelockerte

[1] L. CAILLETET u. R. COLLARDEAU, C. R. **119**. 830. 1895. — [2] GASTON PLANTÉ, Recherches sur l'éléctricité; deutsch: WALLENTIN 1886.

Schichten und kann tiefer in die Elektroden eindringen und mehr Blei in aktive Massen verwandeln, so daß das Element bei der Entladung einen länger dauernden Strom abgeben kann. Diese Eigenschaft der Bleiplatte, die PLANTÉ bemerkte, führte ihn dazu, sein Element durch eine langdauernde Behandlung zu formieren. Ein solches Sekundärelement wird monatelang abwechselnd geladen und entladen und auch in umgekehrter Richtung geladen und entladen. Durch diesen Prozeß bilden sich dicke, festhaftende Schichten von Bleisuperoxyd bezw. schwammigen Bleies. Nach diesem Verfahren stellte PLANTÉ sehr wirksame Akkumulatoren her und verwendet sie zu einer Reihe physikalischer Versuche, ohne daß sie jedoch eigentlich technische Verwendung fanden. Die lange Dauer der Präparation stand der praktischen Benutzung im Wege.

Diese Dauer wurde durch ein Verfahren von FAURE bedeutend abgekürzt, durch welches zugleich die Elemente eine größere Kapazität erhielten. Die Bleielektroden wurden schon vor der Ladung mit einer Schicht von Bleisalzen oder Bleioxyden umgeben, welche direkt bei der Reduktion das Blei in der schwammigen, porösen Form, das zur Erzeugung einer großen Kapazität erforderlich ist, ergeben. Am zweckmäßigsten zeigte sich in dieser Beziehung die Anwendung von Mennige. Um das Abfallen derselben von den Elektroden zu verhindern, befestigte sie FAURE dadurch, daß er auf jede Schicht von Mennige eine Filzplatte legte und Bleielektroden, Mennige und Filzplatten zusammenrollte, wie es PLANTÉ getan hatte. Der FAUREsche Akkumulator braucht keine Formation, vielmehr ist schon nach vollständiger Ladung die Mennige vollkommen in Bleisuperoxyd bezw. Bleischwamm verwandelt.

Bei der Entladung gehen beide Elektroden in Bleisulfat in poröser Form über, so daß eine zweite Ladung wieder die ganze Schicht umwandeln kann. Die FAUREsche Konstruktion hatte aber den Nachteil, daß die Befestigung mittels Filz keine genügend dauerhafte war und überdies die Filzstreifen einen beträchtlichen Widerstand verursachten. Es wurden darum in der Folge andere Befestigungsweisen für die wirksame Schicht angegeben. Man machte die Elektroden nicht mehr massiv, sondern durchbrochen mit Löchern von den verschiedenartigsten Formen, in welche man die wirksame Schicht einstreichen konnte. Die erste derartige Konstruktion wurde von VOLKMAR angegeben.

Das von TUDOR angegebene Verfahren ist im wesentlichen eine Kombination des von PLANTÉ mit dem von FAURE.

Um die langwierige Formierung der Platten nach PLANTÉ abzukürzen, sind dem Elektrolyten verschiedene Zusätze von Salpeter-, Essigsäure, Chloride u. s. w. zugefügt worden, durch welche das Blei oberflächlich gelöst und genügend dicke Schichten der aktiven Massen in verhältnismäßig kurzer Zeit erzeugt werden konnten. Auch in verdünnten Lösungen von Glauber-, Bitter-, Kochsalz u. dgl. geht die Formierung rasch vor sich, namentlich wenn die Lösungen alkalisch gehalten werden. Man gelangte auf diesem Wege dahin, die ganze Formierung in 24 Stunden zu beendigen. Bei diesem Verfahren ergaben sich Schwierigkeiten, indem die so rasch entstandenen Schichten nicht genügend fest hafteten und Rückstände der zur Formierung gebrauchten Flüssigkeiten die Lebensdauer der Platten beeinträchtigten. Es scheint indes, daß diese Schwierigkeiten technisch überwunden werden konnten. Die vielen Modifikationen und Einzelheiten, die bei der Herstellung von Akkumulatoren in Betracht kommen, sind vornehmlich von technischem Interesse und kann auf dieselben hier nicht eingegangen werden, vielmehr sei diesbezüglich auf die am Schlusse angegebenen Werke verwiesen.

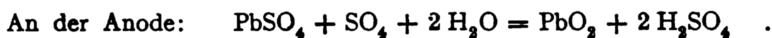
Bei allen diesen Konstruktionen bildet ein mehr oder weniger starkes Bleigerippe die Unterlage für die auf demselben befestigten aktiven Massen. Es sind aber auch Elektroden ohne eine solche Unterlage bloß aus aktiver Masse angefertigt worden, so z. B. der Akkumulator von BOESE und die Lithanode von FITZGERALD.

Zur Herstellung konstanter Ströme von hoher Spannung und geringer Stärke werden Batterien von vielen kleinen Akkumulatoren, sogen. Hochspannungsbatterien, zusammengestellt, welche bezüglich ihrer Isolation und Behandlung besonderer Sorgfalt bedürfen. Angaben über dieselben findet man bei Zehnder[1] und anderen.

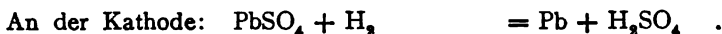
§ 2. Die Auffassung, welche sich Planté von der chemischen Reaktion im Akkumulator gebildet hatte, ist zur Erklärung der verschiedenen Erscheinungen im Akkumulator nicht ausreichend.

Nach Gladstone und Tribe[2] verlaufen die chemischen Veränderungen in der folgenden Weise: Bei der Ladung wird an der Anode Bleisuperoxyd gebildet, an der Kathode reines, schwammiges Blei, bei der Entladung entsteht an beiden Elektroden Bleisulfat. Diese Reaktionen werden durch die folgenden Gleichungen dargestellt:

Ladung.

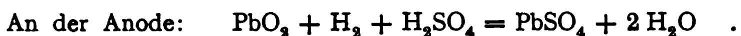


An der Anode: $PbSO_4 + SO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \quad .$



An der Kathode: $PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4 \quad .$

Entladung.

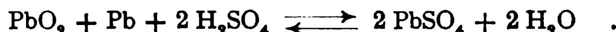


An der Anode: $PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,H_2O \quad .$



An der Kathode: $Pb + SO_4 = PbSO_4 \quad .$

Man kann den chemischen Prozeß im Akkumulator auch in der folgenden Weise zusammenfassen:



$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \quad .$$

Diese Reaktionsgleichung stellt, von links nach rechts gelesen, den Vorgang bei der Entladung, umgekehrt den bei der Ladung dar.

Es ist ersichtlich, daß bei der Ladung Schwefelsäure gebildet wird und deshalb die Konzentration des Elektrolyten dabei zunimmt, bei der Entladung wird umgekehrt Säure an die Elektroden gebunden, der Gehalt des Elektrolyten nimmt ab. Hierauf beruht die Benutzung des Aräometers zur Kontrolle des Lade- bezw. Entladevorganges.

Die von Gladstone und Tribe angegebenen Reaktionsgleichungen stehen mit allen beobachteten Erscheinungen in Übereinstimmung. Die zahlreichen Arbeiten, welche sich im übrigen mit den chemischen Reaktionen im Akkumulator und der theoretischen Deutung derselben beschäftigt haben, sind wohl vorwiegend von chemischem Interesse und es wird hier genügen, auf die sehr vollständige Darstellung derselben in E. Hoppes „Akkumulatoren der Elektrizität" zu verweisen.

§ 3. Die thermische Veränderlichkeit der Akkumulatoren ist zuerst von G. Mayer[3] untersucht worden. Derselbe fand, daß die elektromotorische Kraft von Plantézellen nicht von der Temperatur abhängig sei. Dagegen hat Streintz[4] bei Tudorzellen festgestellt, daß die elektromotorische Kraft sich zwar in geringer, aber genau meßbarer Weise mit der Temperatur ändert und daß der Temperaturkoeffizient von der Säurekonzentration abhängig ist. Die folgende Tabelle gibt die von Streintz beobachteten Zahlen:

[1] L. Zehnder, Wied. Ann. **49**. 549. 1893; **60**. 47. 1897. — [2] J. H. Gladstone u. A. Tribe, Elektrotechn. Ztschr. 1882. p. 332. — [3] G. Mayer, Wied. Ann. **33**. 278. 1888. — [4] F. Streintz, ibid. **46**. 449. 1892.

Elektromotorische Kraft E in Volt	$10^6 \frac{\partial E}{\partial t}$	Elektromotorische Kraft E in Volt	$10^6 \frac{\partial E}{\partial t}$
1,9223	140	2,0084	285
1,9828	228	2,0090	279
1,9860	274	2,0105	255
1,9920	333	2,0779	130
2,0031	335	2,2070	73
2,0072	312		

Bei den untersuchten Säuredichten war der Temperaturkoeffizient beständig positiv und besaß bei einer Säuredichte von 1,160 ein Maximum. Für geringere Konzentrationen wurde der Temperaturkoeffizient von Dolezalek bestimmt und es ergab sich, daß derselbe bei 0,7 g Schwefelsäure im Liter verschwindet, bei noch kleineren Konzentrationen negativ wird.

Von Streintz ist auch die sekundäre Wärme des Akkumulators im Eiskalorimeter bestimmt und in guter Übereinstimmung mit der Helmholtzschen Gleichung (vgl. Artikel „Theorie der galvanischen Elemente, § 3, p. 805, Formel 16) gefunden worden, wie aus folgenden Beobachtungen hervorgeht:

Säuredichte	Elektromotorische Kraft E in Volt	Stromstärke bei der Entladung in Ampère	Sekundäre Wärme	$10^6 \frac{\partial E}{\partial t}$ gemessen	$10^6 \frac{\partial E}{\partial t}$ berechnet
1,155	1,990	0,100	0,0942	326	395
1,153	1,991	0,0678	0,0891	316	326

Die elektromotorische Kraft des Akkumulators ist ferner von der Konzentration der Säure abhängig. Untersuchungen hierüber sind von Heim, Streintz, Gladstone und Hibbert und Dolezalek (vgl. Artikel „Theorie der galvanischen Elemente", p. 826) angestellt worden und haben übereinstimmend ergeben, daß die Spannung des Akkumulators mit der Konzentration wächst, wie dies z. B. die folgenden von Streintz[1] bestimmten Zahlen zeigen.

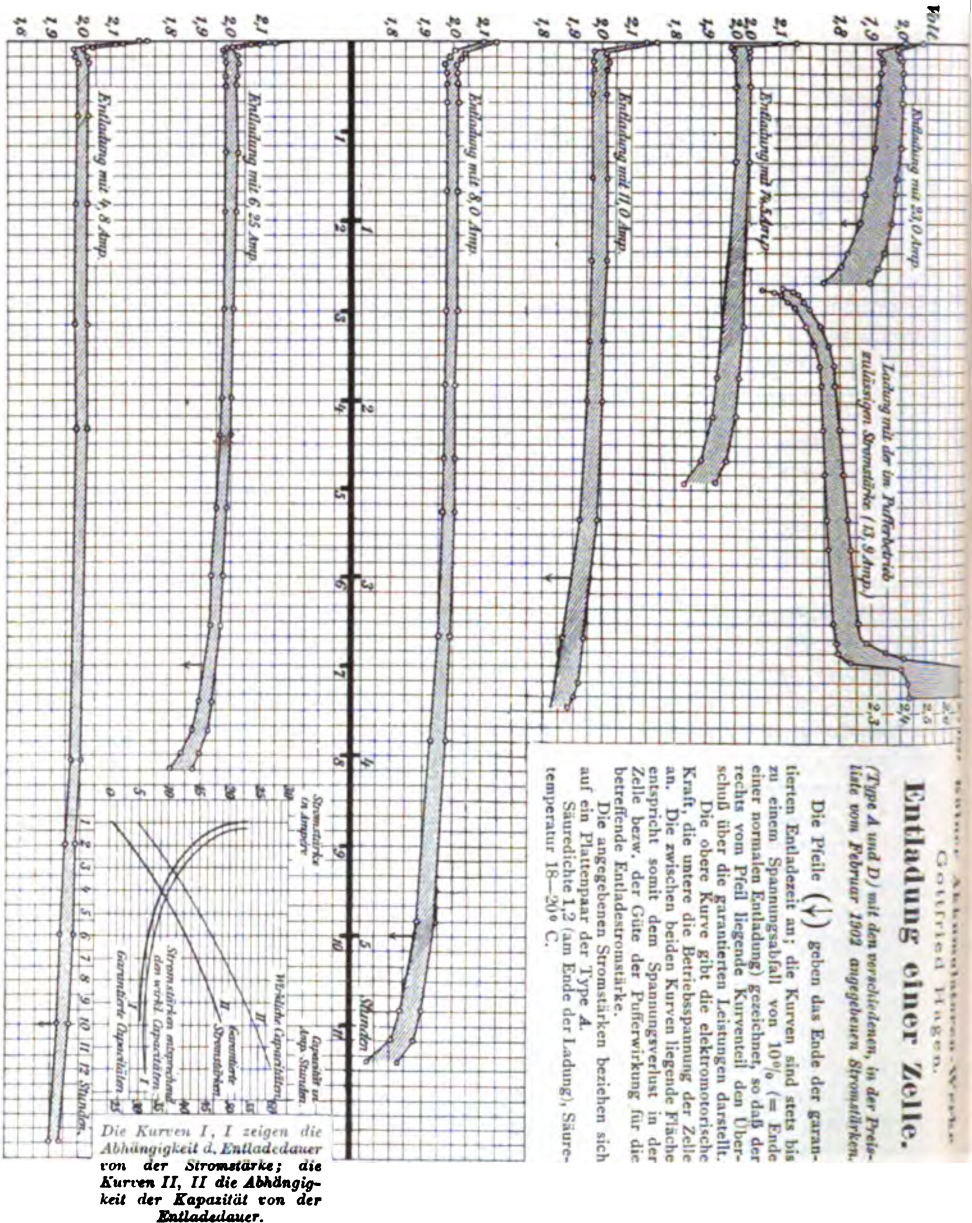
Säurekonzentration in Gramm pro Liter	E in Volt	Säurekonzentration in Gramm pro Liter	E in Volt
86,3	1,900	470,0	2,116
166,1	1,950	516,3	2,149
236,7	1,987	570,4	2,173
296,9	2,021	611,6	2,195
366,3	2,055	640,9	2,217
425,2	2,087	684,2	2,235

§ 4. Bei der Ladung steigt die Gegenkraft des Akkumulators anfänglich rasch auf etwa 2,1 Volt, sodann langsam bis ca. 2,4 Volt und dann unter Gasentwickelung schnell auf etwa 2,5—2,7 Volt, um sodann wesentlich stationär zu bleiben. Nach der Unterbrechung des primären Stromes sinkt die elektromotorische Kraft des Elements auf ca. 1,95 Volt. Bei der Entladung nimmt dieselbe allmählich ab bis auf ca. 1,9—1,8 Volt und würde bei weiterer Entladung sehr rasch tiefer sinken. Indes wird aus praktischen Gründen die Entladung nicht bis zu kleineren Entladespannungen fortgesetzt. In Figur 281 ist der Verlauf der Spannung für die von dem Kölner Akkumulatorenwerke hergestellten Zellen graphisch dargestellt.

[1] F. Streintz, ibid. **46.** 449. 1892.

Beim Offenstehen des entladenen Elements steigt die Spannung wieder. Man nennt diese Erscheinung das Erholen des Akkumulators.

Das Verhalten des Akkumulators bei Ladung und Entladung läßt sich nach DOLEZALEK auf Konzentrationsänderung bezw. Diffusion des Elektrolyten zurück-



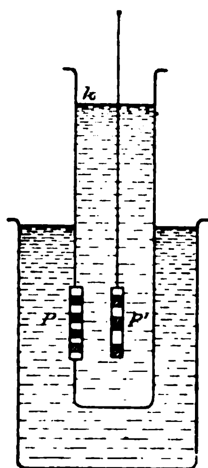
Figur 281.

führen. Wie oben erwähnt, nimmt die elektromotorische Kraft des Akkumulators mit steigender Säurekonzentration zu. Bei der Ladung wächst den angegebenen Gleichungen gemäß die Konzentration und sie nimmt ab bei der Entladung. Dadurch ist das Ansteigen der Gegenkraft mit fortschreitender Ladung und die Abnahme der Spannung bei der Entladung bedingt. In der Elektrode des ent-

ladenen Elements ist die Säure durch den Entladungsvorgang an die Elektrode gebunden, die Konzentration derselben geringer als in den umgebenden Elektrolyten. Durch Diffusion wächst die Konzentration in den Platten, mit ihr die Spannung, wodurch die Erholung des Akkumulators erklärt erscheint.

Die Abnahme des Säuregehalts in den Elektroden ist hiernach auch die Ursache für den raschen Abfall der Spannung bei der Entladung. Der Spannungsabfall bedingt, daß die Entladung verhältnismäßig früh unterbrochen werden muß und ein relativ nur kleiner Teil der aktiven Masse ausgenützt werden kann. Dies zeigt der folgende Versuch von LIEBENOW[1]:

In die eine Wand des Kastens *K* (Figur 282) war die negative Platte *P* als Fenster eingekittet, während die positive Platte *P'* sich innerhalb des Kastens befand. Wenn die Säure innerhalb und außerhalb des Kastens gleich hoch stand, ergab das Element eine Kapazität von 14,4 Ampèrestunden. Als aber die Säure innerhalb auf beträchtlich höherem Niveau gehalten wurde, so daß *P* beständig von Säure durchströmt war, stieg cet. par. die Kapazität auf 41,6 Ampèrestunden.



Figur 282.

§ 5. Die Leistung eines Akkumulators kann namentlich durch zwei Umstände, durch metallische Verunreinigung der Säure und durch die sogenannte Sulfatisierung sehr geschädigt werden. Metallsalze, welche in der Säure enthalten sind und an der negativen Platte zu Metallausscheidungen Anlaß geben, verursachen dort lokale Ströme, durch welche der Bleischwamm rasch in Bleisulfat verwandelt wird. Namentlich kann schon ein ganz geringer Gehalt von Platin die Selbstentladung der negativen Platte verursachen.

Die Bildung von Bleisulfat ist, wie oben angegeben wurde, mit der normalen Entladung des Akkumulators verbunden. Das bei dieser entstehende Sulfat bildet aber dünne, mit Säure durchtränkte Schichten von guter Leitfähigkeit. Bleibt aber ein Akkumulator lange Zeit ungeschlossen stehen, so zeigen sich weiße Flecken, die sich mit der Zeit vergrößern und allmählich einen Überzug auf der Platte bilden. Dieser besteht auch aus Bleisulfat, aber in dicken, zusammenhängenden Kristallkrusten, welche einen sehr bedeutenden Widerstand bieten und nur schwierig mittels wiederholter Überladungen zu beseitigen sind. Die Bildung derartig dicker, schlecht leitender Schichten von Bleisulfat wird speziell Sulfatisierung genannt. Nach ELBS kommt die Sulfatisierung in der Weise zustande, daß kleine Temperaturschwankungen ein Umkristallisieren des Bleisulfats veranlassen, durch welches die kleineren Kristalle gelöst, dagegen die größeren zu zusammenhängenden Massen anwachsen.

§ 6. Die Leistung des Akkumulators wird vornehmlich durch das Verhältnis der zur Ladung verbrauchten Energie zu der bei der Entladung tatsächlich gewonnenen bestimmt. Dieses Verhältnis wird ziemlich allgemein als Nutzeffekt bezeichnet.

Wie schon oben erwähnt, kann niemals zur vollständigen Erschöpfung entladen werden, da eine zu weit gehende Entladung einerseits die Haltbarkeit des Akkumulators beeinträchtigen würde, andererseits aber der rasche Abfall, welchen die Spannung bei der späteren Entladung erleidet, die praktische Verwendung hindern würde. Die Entladung wird deshalb unterbrochen, sobald der rasche Abfall der Spannung beginnt, was bei etwa 1,9—1,8 Volt der Fall ist. Praktisch brauchbar ist also bloß die Energiemenge, welche bis zu diesem Spannungsabfall

[1] Vgl. J. DOLEZALEK, Theorie des Bleiakkumulators, p. 85. Halle 1901.

entladen werden kann. Der Nutzeffekt kann im Mittel auf 75—80 % angegeben werden.

Neben dem Nutzeffekt wird auch das Verhältnis der eingeladenen zu der praktisch entladbaren Elektrizitätsmenge in Betracht gezogen. HOPPE nennt das Verhältnis dieser beiden Elektrizitätsmengen das Güteverhältnis und es kann dasselbe zu etwa 90 % angegeben werden.

Namentlich für transportable Akkumulatoren kommt noch das Verhältnis der praktisch entladbaren Energiemenge zum Gewichte der Zelle in Betracht. Dieses Verhältnis wird durch die Intensität des Lade- und besonders des Entladestromes sehr wesentlich bedingt.[1] Das praktisch pro Kilogramm Gesamtgewicht aufzuspeichernde Energiequantum beträgt:

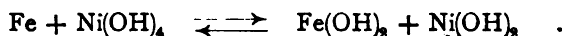
Für stationäre Akkumulatoren 6—10 Wattstunden
„ transportable „ 25—34 „ [2]

§ 7. Weitgehende, allgemeine Verbreitung hat zurzeit wohl nur der Bleiakkumulator gefunden. Zum Ersatz desselben ist eine außerordentlich große Anzahl von Kombinationen angegeben worden, die namentlich die Herstellung eines leichteren Akkumulators ermöglichen sollen. Indem bezüglich der erwähnten Kombinationen auf das schon erwähnte Werk von HOPPE und ferner auf das „Jahrbuch für Elektrochemie“ verwiesen wird, soll hier nur der Eisen—Nickelakkumulator, welcher in letzter Zeit nach Patenten von JUNGNER und von EDISON hergestellt wird und dem vielleicht eine größere Anwendbarkeit zukommt, erwähnt werden.

Derselbe ist eine Kombination von Eisen und Nickelsuperoxydhydrat $Ni(OH)_4$ in 20—30 %iger Kalilauge. Nach SIEG[3] wird zur Herstellung der negativen Elektrode Eisenhammerschlag im Wasserstoffstrome reduziert und der Eisenmasse Kadmiumoxyd beigemischt. Die positive Platte wird aus Nickelhydroxyd gefertigt, welches elektrolytisch aus Nickel bereitet und später weiter oxydiert wird. Um die Leitfähigkeit zu verbessern, wurden den Massen anfänglich flockiger Graphit zugesetzt, der auch zur Erhöhung der Wirkung vernickelt wurde. Später gelangten feinschuppige Nickelflocken zur Anwendung. Von EDISON wird auch fein verteiltes Kupfer; Quecksilber und Silber benutzt. Die Massen werden zu Briketts gepreßt und in perforierte Taschen eingebracht, welche aus reinem Nickelblech gefertigt werden. Das anfänglich benutzte vernickelte Stahlblech hat sich nicht genügend widerstandsfähig erwiesen. Die Taschen werden dann zu Platten zusammengesetzt.

Die Zelle hat eine Entladespannung von ca. 1,3—1,2 Volt.

Die Reaktion in derselben wird wenigstens ungefähr durch das folgende Schema angegeben



$$Fe + Ni(OH)_4 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + Ni(OH)_2 \quad .$$

Der Elektrolyt bleibt bei Ladung und Entladung wesentlich unverändert und dient bloß als Überträger. Hierin liegt ein nicht unwesentlicher Vorzug des neuen Sammlers vor dem Bleiakkumulator. Denn es würde danach derselbe nur minimale Flüssigkeitsquantitäten beanspruchen, während beim Bleiakkumulator die Säure 20 % des Gesamtgewichts ausmacht. Ferner sollte diesem Reaktionsverlauf entsprechend die Kapazität wesentlich unabhängig sein von der Dauer der Entladung, während sie beim Bleiakkumulator, wie oben angegeben, sehr wesentlich von der Diffussion und deshalb auch von der Stärke des Entlade-

[1] Vgl. C. LIEBENOW, Ztschr. f. Elektrochem. 4. 58. 1897. PEUKERT, Elektrotechn. Ztschr. 18. 287. 1897. — [2] Diese Angaben verdanke ich dem Kölner Akkumulatorenwerke. — [3] E. SIEG, Vortrag in der elektrotechnischen Gesellschaft zu Köln am 25. Januar 1905. Weitere Angaben verdanke ich brieflichen Mitteilungen der Kölner Akkumulatorenwerke.

stromes abhängt und mit wachsendem Entladestrom beträchtlich abnimmt. Es haben in der Tat auch die Versuche ergeben, daß die Kapazität des alkalischen Akkumulators mit wachsender Stromstärke nur wenig abnimmt. Durch diese Eigenschaft dürfte auch der Eisen–Nickelakkumulator für gewisse Zwecke praktische Bedeutung erlangen. Im übrigen hat derselbe noch nicht die Leistungen des Bleiakkumulators erreicht.

Sein Nutzeffekt beträgt bloß ca. 40 $^0/_0$ und pro Kilogramm Gesamtgewicht enthält er nur rund 20 Wattstunden.

Seiner Verbreitung hinderlich sind ferner die hohen Anschaffungskosten und der Umstand, daß der Elektrolyt gegen Luftzutritt geschützt werden muß. Sein Anwendungsgebiet wird daher vorzugsweise dort zu suchen sein, wo große Beanspruchung verlangt wird, wie beispielsweise beim Betriebe von Automobilen und von Straßenbahnen mit gemischtem System (Stromzuleitung und Akkumulatoren).

In bezug auf weitere Einzelheiten und die Anwendung der Akkumulatoren soll auf die folgenden Werke verwiesen werden:

E. Hoppe, Die Akkumulatoren für Elektrizität. Berlin 1898. 3. Aufl. — F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. Halle 1901. — J. Zacharias, Die Akkumulatoren. Jena 1901. 2. Aufl. — K. Elbs, Die Akkumulatoren. Halle 1896. 2. Aufl. — P. Schoop, Handbuch der elektrischen Akkumulatoren. Stuttgart 1898; Jahrbuch für Elektrochemie. Halle.

Sachregister.[1]

A

B

C

D

[1] Die Zahlen geben die Seiten an.

F

G

H

I

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V

W

Z


3 2044 005 760 509